

Buch- & Kunst-Handlung

von

S. Laupp

in

Tübingen.



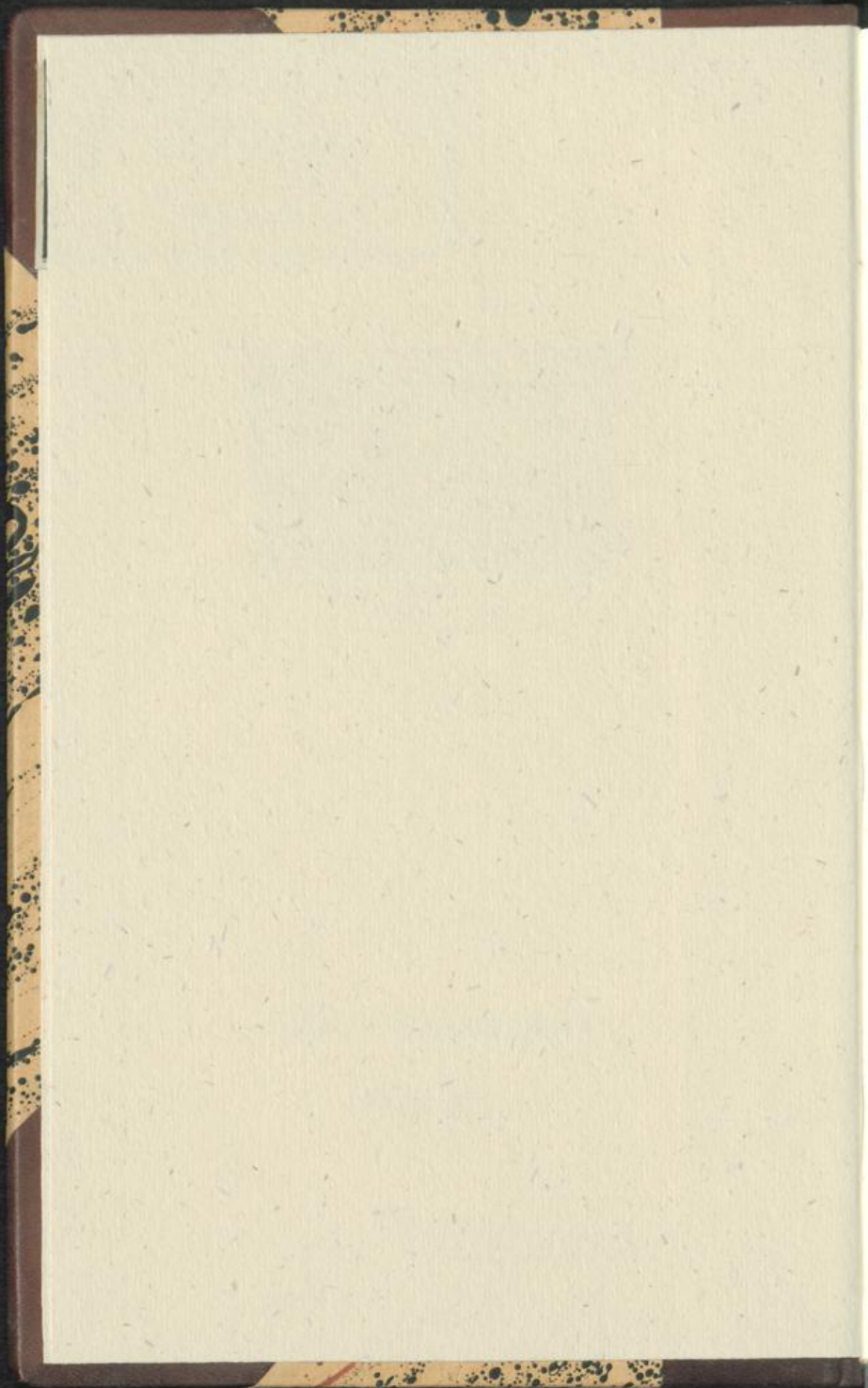
Chemische Fabrik Flörsheim Dr.H.Noerdlinger
FLÖRSHEIM ^N/MAIN.

UuLB Düsseldorf

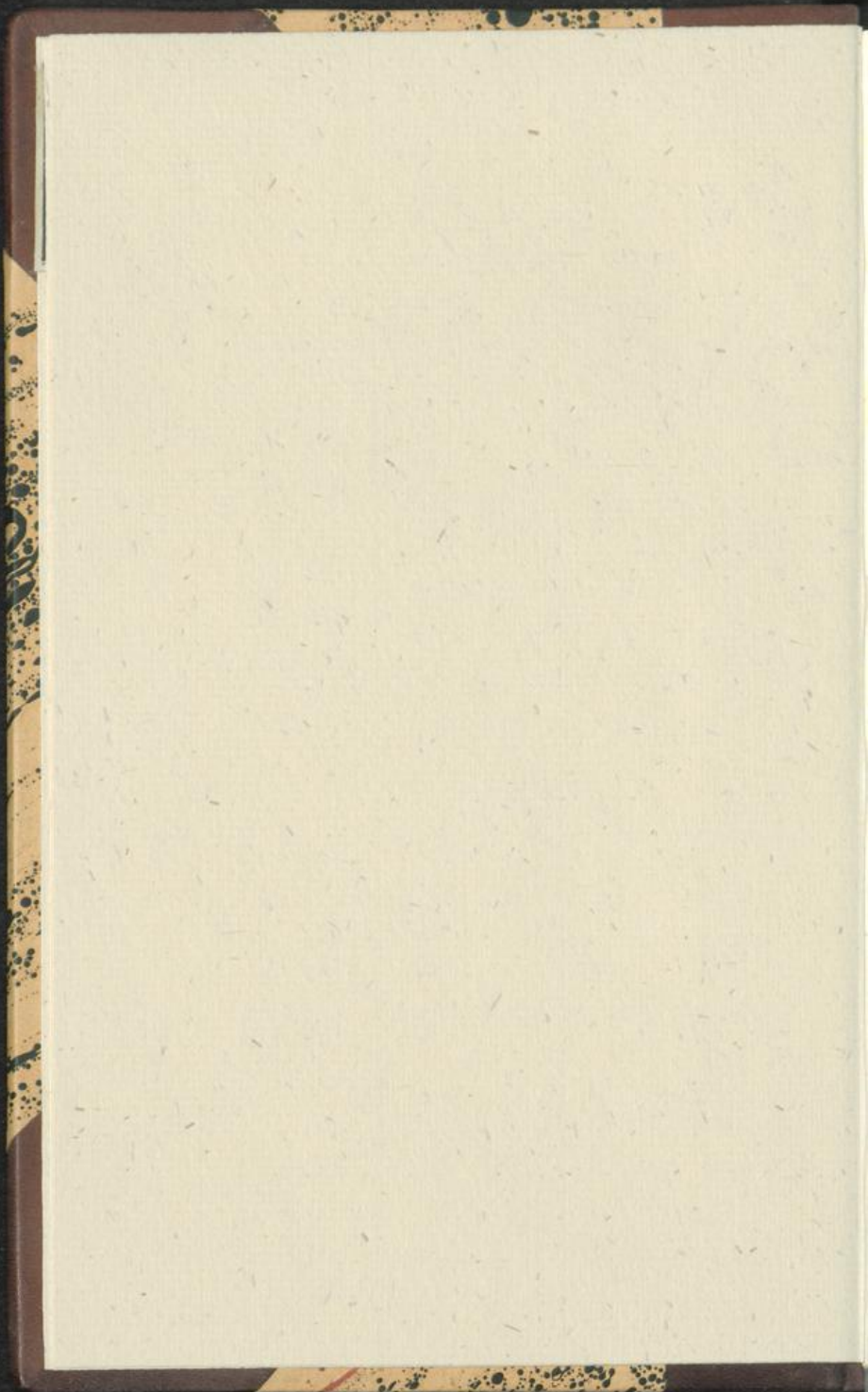
+4165 874 01

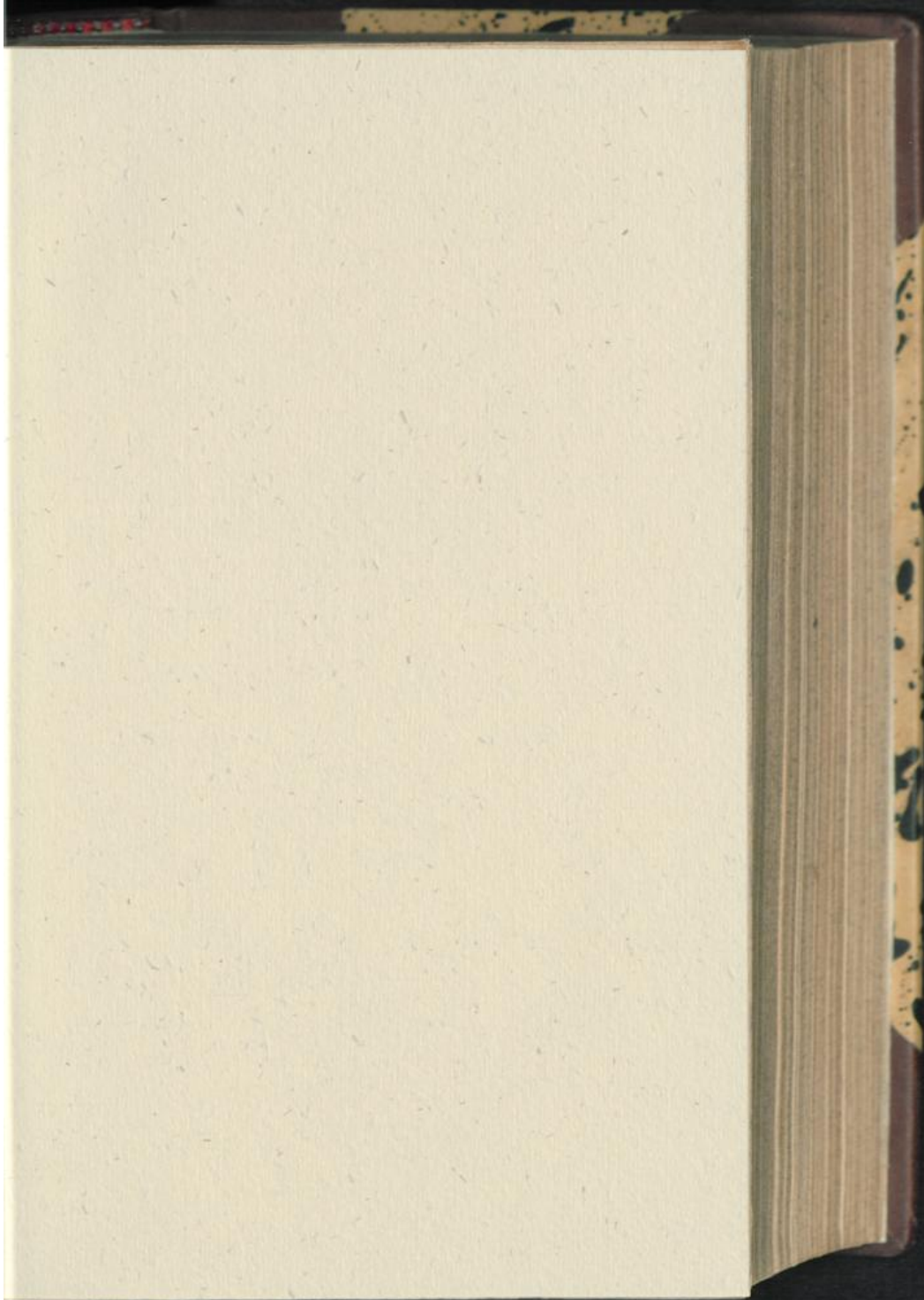








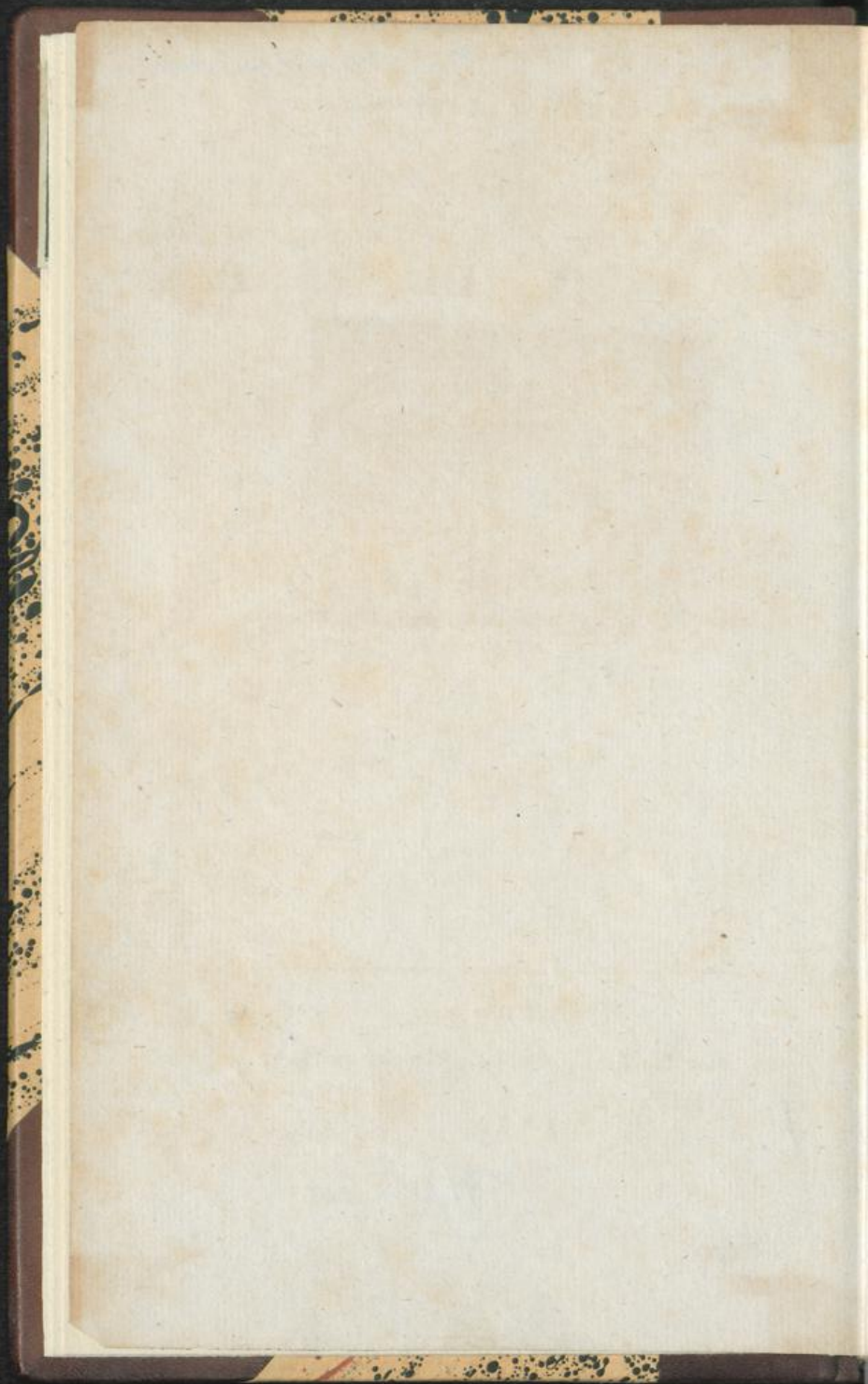






Hugo Koerdlinger stud. Chem.

97/01251



Carl Sobel.

Einleitung

in die

C h e m i e.

Von

C. G. Gmelin,

Doctor der Medicin und Lehrer der Chemie
an der Universität zu Tübingen.

Erster Band.

Tübingen,

in der H. Laupp'schen Buchhandlung.

1835.

DV
366/1



4165 87401

Die Weltkörper zeigen ein Bestreben, sich einander gegenseitig zu nähern, auf welche Entfernung sie auch von einander gestellt seyn mögen. Die Wirkung dieser Kraft erstreckt sich auf die entferntesten Theile des Planetensystems und sie ist es, welche die Himmelskörper in ihren Bahnen erhält und macht, dass Körper, die der Erde nahe sind, auf sie herunterfallen. Man nennt diese Kraft *Attraction* oder *Gravitation*, und wenn von Körpern in der Nähe der Erdoberfläche die Rede ist, *Schwere*, *Schwerkraft*.

Mit der Untersuchung der Geseze und Wirkungen dieser Kraft unter bestimmten Umständen beschäftigt sich die *Physik* und die *physische Astronomie* oder die *Mechanik des Himmels*.

Eine der erwähnten vielleicht verwandte Kraft äussert ihre Wirkungen blos dann, wenn die Körper in *unmittelbare Berührung* mit einander gebracht, oder wenigstens auf so kleine Entfernungen von einander gestellt werden, dass wir dieselben nicht wahrnehmen, nicht messen können. Diese letztere Kraft nennt man *Adhäsion*, wenn *heterogene* Körper sich so miteinander verbinden, dass man sie nach ihrer Verbindung noch von einander unterscheiden kann, wie z. B. Dinte von Papier, welches damit überschrieben ist; polirtes Glas von dem Spiegelbeleg, mit welchem es überzogen ist u. s. f. *Cohäsion* nennt man diese Kraft, wenn *homogene* Körper sich mit einander verbinden, z. B. zwei Wassertropfen, die man zu Einem zusammenfliessen lässt; zwei ganz ebene und frisch geschnittene Bleiplatten, die über einander geschoben werden und dann eine grosse Kraft erfordern, um auseinander gerissen zu werden. *Affinität* aber,

oder *chemische Anziehungskraft* wird diese Kraft genannt, wenn heterogene Körper durch ihre Verbindung miteinander einen *neuen gleichartigen Körper* bilden, an welchem sich auf keine Weise eine Heterogenität der Theile mehr wahrnehmen lässt. — Wenn man z. B. Schwefel und Quecksilber zusammenschmilzt, so erhält man eine schwarze Masse, welche, in einem gläsernen Gefässe stärker erhitzt, sich verflüchtigt und an den kalten Stellen des Gefässes zu einer rothen Substanz (Zinnober) sich verdichtet. In dieser rothen Substanz, welche aus der unmittelbaren Verbindung des Schwefels und Quecksilbers hervorgegangen ist, lassen sich weder Schwefel noch Quecksilber ihren Eigenschaften nach mehr erkennen: die gelbe Farbe des Schwefels und die weisse metallische Farbe des Quecksilbers haben sich in eine rothe nicht metallische verwandelt; siedender Alkohol, welcher Schwefel auflöst, nimmt aus dem Zinnober keinen Schwefel auf; Gold, welches schon in der Kälte Quecksilber aufnimmt und dadurch eine gelblichweisse Farbe annimmt, zeigt auf diese Substanz gar keine Einwirkung: kurz, der Zinnober ist eine *chemische* Verbindung von Quecksilber und Schwefel. — Werden dagegen Schwefel und Quecksilber bei gewöhnlicher Temperatur zusammengerieben, so erhält man nach langem Reiben ein grauschwarzes Pulver, indem die Quecksilberkügelchen durch die dazwischen gelegten Schwefeltheilchen so fein zertheilt werden, dass sie nicht mehr als Kügelchen erscheinen. Alkohol, der mit diesem Pulver gekocht wird, löst Schwefel auf; Gold, welches damit gerieben wird, nimmt durch Aufnahme von Quecksilber eine gelblichweisse Farbe an, kurz: dieses schwarzgraue Pulver ist ein blosses *mechanisches Gemenge* von Quecksilber und Schwefel. — Wird die chemische Verbindung von Schwefel und Quecksilber (Zinnober) noch so fein gerieben und mit Wasser angerührt, so scheidet sich in der Ruhe nur Zinnober aus, denn eine chemische Verbindung kann durch bloss mechanische Kräfte nicht aufgehoben werden, und nur in seltenen Fällen, wenn, schon durch eine wenig erhöhte Temperatur oder durch den Einfluss der Elektrizität, chemisch verbundene Körper leicht getrennt werden können, erfolgt auch (z. B. bei Knallsilber) eine Trennung durch mechanische Kräfte, wie durch Stoss, Reiben, u. s. w. die aber wahrscheinlich nicht

als solche, sondern insofern sie eine Temperatur-Erhöhung oder eine Elektrizitäts-Entwicklung hervorrufen, diese Zersetzung bewirken.— Wird dagegen jenes grauschwarze Pulver mit Wasser angerührt, so sinkt zuerst das Quecksilber, als der specifisch schwerere Körper zu Boden, der Schwefel bleibt, als specifisch leichter, im Wasser suspendirt, und es lassen sich daher auf diese Weise die mechanisch mit einander gemengten Quecksilber- und Schwefel-Theilchen wieder von einander trennen.

Die *Chemie* beschäftigt sich mit den Veränderungen der Körper, welche durch die *Affinität* bewirkt werden; sie zeigt also, wie ungleichartige Körper zu gleichartigen Ganzen verbunden und wie aus gleichartigen Ganzen ungleichartige Stoffe geschieden werden können. In dieser letztern Beziehung gibt man der Chemie auch den Namen *Scheidekunst*.

Die erste Aufgabe, welche die Chemie zu lösen hat, ist also die: bei allen Körpern, welche sich unseren Sinnen darbieten, nachzuweisen, ob sie in verschiedene ungleichartige Stoffe getrennt werden können oder nicht?

Bei den Versuchen, gewisse Körper in heterogene Stoffe zu scheiden, stösst man zuletzt auf Substanzen, welche zwar durch mechanische Mittel noch weiter in gleichartige Theile getheilt werden können, welche sich dagegen auf keine Weise mehr in unter einander und von dem Ganzen verschiedene Stoffe theilen lassen. Solche, nicht weiter in heterogene Theile theilbare Stoffe nun nennt man *Urstoffe*, *Elementarstoffe*, *Elemente*.

Wenn man z. B. Quecksilber in einer an einem Ende zugeschmolzenen, an dem andern offenen, atmosphärische Luft enthaltenden Glasröhre, die mit diesem offenen Ende in ein Gefäss in Wasser taucht, bis zum Sieden erhitzt, so wird man finden, dass ein Theil des Volumens der Luft verschwindet, das Wasser wird nemlich in der Röhre aufsteigen, um den verschwundenen Raum von Luft einzunehmen; ein Theil des Quecksilbers aber wird sich in ein rothes Pulver verwandeln. Aber nicht alle Luft wird verschwinden, auch wenn ein grosser Ueberschuss

von Quecksilber vorhanden ist. Der Theil von Luft nun, welcher übrig geblieben ist, und welcher in Berührung mit dem erhitzten Quecksilber keine weitere Veränderung erleidet, wird nicht mehr die Eigenschaften der atmosphärischen Luft besitzen; brennende Körper, welche in atmosphärischer Luft fortbrennen, werden in dieser Luft erlöschen, Thiere darinn ersticken u. s. f.; man hat daher die so erhaltene Luft *Stickluft* genannt. Erhitzt man nun das rothe Pulver, in welches das Quecksilber verwandelt wurde, in einem durch Wasser gesperrten Gefäss bis zum Glühen, also stärker, als man das Quecksilber hatte erhitzen müssen, um das rothe Pulver zu erzeugen, so wird sich aus ihm eine Luft entwickeln, die man in mit Wasser gefüllten Gefässen auffangen kann; zugleich wird das rothe Pulver verschwinden und sich in metallisches Quecksilber verwandeln. Diese aus dem rothen Pulver entwickelte Luft wird die Eigenschaft der atmosphärischen Luft, das Brennen brennender Körper zu unterhalten, in noch ausgezeichneterem Grade als diese besitzen, die brennenden Körper werden in ihr mit weit grösserer Lebhaftigkeit brennen. Man wird ferner finden, dass die atmosphärische Luft, welche durch die Einwirkung des Quecksilbers jene Volumens-Verminderung erlitten hat, dabei ebensoviel an Gewicht verloren hat, als das Quecksilber, bei seiner Verbindung mit einem Theil dieser Luft in rothes Pulver, an Gewicht zugenommen hat. — Durch diesen Versuch hat man also die atmosphärische Luft in zwei heterogene Stoffe zerlegt, von denen der eine bei einer gewissen erhöhten Temperatur vom Quecksilber verschluckt wird und dasselbe in ein rothes Pulver verwandelt, bei einer noch mehr erhöhten Temperatur aber wieder ausgetrieben wird; der andere dagegen von dem Quecksilber nicht verschluckt wird, mit demselben sich nicht verbindet. In der ersteren Art von Luft brennen brennbare Körper mit viel grösserer Lebhaftigkeit als in atmosphärischer Luft, kleinere Thiere leben in einem gewissen abgesperrten Volumen derselben länger, als in einem gleich grossen Volumen atmosphärischer Luft. Man hat daher diesem Bestandtheil der atmosphärischen Luft den Namen *Feuerluft*, *Lebensluft* gegeben; in der letztern Art von Luft (*Stickluft*) erlöschen brennende Körper, sterben Thiere nach kurzer Zeit. — Endlich: wenn man diese beiden Luftar-

ten zusammen mengt, so erhält man eine Luft, deren Volumen dem ursprünglichen Volumen der zersetzten atmosphärischen Luft gleich ist und die mit letzterer in allen Eigenschaften übereinkommt.

Die beiden Bestandtheile der atmosphärischen Luft nun, die Lebensluft (aus einem später anzuführenden Grunde auch *Sauerstoffgas* geaannt) und das Stickgas nennt man *Elementarstoffe*, weil man noch keine Mittel gefunden hat, sie in weitere heterogene Stoffe zu zerlegen. Dass aber überhaupt ein Körper in keine weitere heterogene Stoffe zerlegbar, d. h. dass er ein Element sey, wird dann höchst wahrscheinlich, wenn er bei allen Versuchen, ihn mit anderen Körpern, wägbaren oder auch nicht wägbaren, wie die Wärme, zu verbinden, immer als *Ganzes* sich verbindet, ohne dass etwas heterogenes aus ihm ausgeschieden wird, vorausgesetzt, dass man diese anderen Körper *in hinreichender Menge* dem zu untersuchenden Körper darbietet. Wirkt z. B. Wärme auf ihn ein, so muss er sich entweder ganz oder gar nicht verflüchtigen lassen; versucht man die Einwirkung wägbarer Körper, so muss er sich entweder gar nicht, oder ganz mit denselben verbinden. So verbindet sich jene durch Erhitzen des aus Quecksilber erhaltenen rothen Pulvers ausgetriebene Luft (Lebensluft) mit einer Menge von andern Körpern: es entstehen entweder elastisch-flüssige oder tropfbar-flüssige oder feste Verbindungen, und in den beiden letzteren Fällen verschwindet die Luft als solche ganz. — Es ergibt sich aus dem Gesagten, dass nicht von allen Körpern, welche man als Elemente betrachtet, mit einer gleich grossen Wahrscheinlichkeit behauptet werden kann, dass sie wirklich Elemente seyen; bei einem Körper, der, wie z. B. der Stickstoff, nur wenige Verbindungen mit andern Körpern eingeht, wird diese Wahrscheinlichkeit viel geringer seyn, als bei einem solchen, der sehr mannigfaltige Verbindungen eingeht, wie der Sauerstoff. In manchen Fällen muss man sich auch durch die Analogie leiten lassen; so hatte man sehr lange Zeit keine Mittel gekannt, die Erden zu zerlegen, demungeachtet hatte man schon damals die Erden als zusammengesetzte Körper betrachtet wegen der grossen Analogie, die sie mit entschieden zusammengesetzten Körpern zeigen.

Man ist bis jetzt auf mehr als 50 verschiedene Stoffe gestossen, die man nicht weiter zerlegen kann und daher als Elemente betrachtet. Die alten Philosophen nahmen nur 4 elementarische Stoffe an: Feuer, Erde, Wasser, Luft. Diese Elemente der Alten beziehen sich aber blos auf die verschiedenen Formen, in welchen die Materie erscheint; das Feuer als Repräsentant der ungewichtigen, in Gefässe nicht sperrbaren Materien, wie Wärme, Licht, steht den wägbaren, in Gefässe sperrbaren Materien, Erde, Wasser und Luft gegenüber; diese drei letzteren bezeichnen blos die verschiedenen Zustände der wägbaren Materie, nemlich den festen, tropfbar-flüssigen und elastisch-flüssigen (luftförmigen) Zustand. Dass die verschiedene Form, unter welcher die wägbare Materie erscheint, die feste, tropfbar-flüssige und elastisch-flüssige, durchaus in keiner Beziehung zu der Natur eines Körpers steht, ergibt sich daraus, dass ein und derselbe Körper, wie z. B. Wasser, in allen drei verschiedenen Zuständen erscheinen kann; es gibt jedoch allerdings Körper, die bei jeder Temperatur gasförmig (Sauerstoff) oder fest (Kohlenstoff) sind; die meisten Körper aber sind bei der gewöhnlichen Temperatur fest.

Feste Körper nennt man solche, deren Theile einen so bedeutenden Zusammenhang haben, dass eine merkliche Kraft zu ihrer Trennung erfordert wird, und deren einzelne Theile sich nicht bewegen lassen, ohne zugleich den ganzen Körper in Bewegung zu setzen. Bei vielen festen Körpern lassen sich übrigens die Theile gegen einander verschieben; eine Bleikugel z. B. lässt sich zu einer Platte aushämmern; man nennt solche Körper *geschmeidig*. Bei vollkommen elastischen festen Körpern, wie z. B. bei einer Glasstange, findet keine solche Verschiebbarkeit der einzelnen Theile statt: diese nennt man *spröde*. Doch muss selbst bei einigen spröden festen Körpern eine Verschiebung der Theile statt finden; man bemerkt dieses namentlich bei einigen krystallisirten Körpern, deren Theile, entweder bei gewöhnlicher oder wenig erhöhter Temperatur, eine ver-

schiedene Anordnung gegen einander annehmen, ohne dass die Zusammensetzung sich ändert. Fast alle feste Körper lassen sich durch Einwirkung von Wärme in den tropfbar-flüssigen, viele noch überdiss in den elastisch-flüssigen Zustand versetzen.

Tropfbar-flüssige Körper sind solche, deren Theile einen viel geringeren Zusammenhang haben, so dass eine nicht bedeutende Kraft zu ihrer Trennung erfordert wird. Wenn man z. B. eine mit Wasser befeuchtete Glasplatte mit Wasser, das in einem Gefäss sich befindet, in Berührung bringt, so wird keine sehr bedeutende Kraft erfordert, um die Platte vom Wasser, d. h. um Wasser von Wasser zu trennen. Die einzelnen Theile der tropfbar-flüssigen Körper lassen sich bewegen, ohne dass man die Ganzen bewegt; sie nehmen die Gestalt von Tropfen an, weil die Theilchen doch noch einigen Zusammenhang zeigen. Diese Tropfen bilden Kugeln, weil die Anziehung von allen Seiten gleich ist. Die tropfbar flüssigen Körper lassen sich nur sehr wenig zusammendrücken. Ein weiterer Charakter derselben ist der, dass sie in der Ruhe eine völlig horizontale Oberfläche annehmen. Die meisten tropfbar-flüssigen Körper lassen sich durch Wärme in den elastisch-flüssigen, durch Kälte in den festen Zustand versetzen. — Zwischen dem festen und flüssigen Zustand findet übrigens bei einigen Substanzen ein völliger Uebergang statt. Eisen z. B. wird bei der Rothglühhitze weich, und zwei rothglühende Eisenstangen lassen sich zu einer zusammenhängenden Masse zusammenkneten; dieser weiche Zustand zeigt sich auch noch weit über der Rothglühhitze und erst bei der heftigsten Weissglühhitze wird das Eisen flüssig. — Bei dem in der Rothglühhitze weichen Glas ist der Zusammenhang der Theile noch so bedeutend, dass man es in die feinsten Fäden ausziehen kann.

Elastisch-flüssige, luftförmige, gasförmige Körper sind durchsichtige, meist unsichtbare, höchst selten gefärbte Körper, welche bei der Einwirkung der Wärme sich sehr bedeutend ausdehnen, bei der Einwirkung der Kälte sich

sehr bedeutend zusammenziehen. Sie besitzen eine grössere Elasticität, als alle übrige wägbare Stoffe. Die meisten Gase lassen sich durch die vereinte Wirkung von Druck und Erkältung zu tropfbaren Flüssigkeiten verdichten. Bei einigen wird hierzu ein mässiger Druck und mässige Erkältung erfordert (Wassergas, Wasserdampf); bei andern wird ein sehr bedeutender Druck und Erkältung erfordert (kohlen-saures Gas); bei andern endlich ist eine solche Verdichtung zu tropfbarer Flüssigkeit selbst bei der stärksten Erkältung und dem stärksten Druck bis jetzt nicht gelungen (Sauerstoffgas, Stickgas). Man unterscheidet daher die *permanenten* von den *nicht permanenten* Gasarten, welche letztere durch Druck und Erkältung zu tropfbaren Flüssigkeiten sich verdichten lassen. Diejenigen unter denselben, welche schon durch mässigen Druck und Erkältung verdichtet werden können, nennt man auch *Dämpfe* (Wasserdampf), während solche, welche hierzu einen stärkeren Druck und Erkältung erfordern, wie z. B. schwefligsaures Gas, Ammoniakgas, kohlen-saures Gas, ebenso *Gasarten* genannt zu werden pflegen, wie die permanenten Luftarten, welche durch den stärksten Druck und die stärkste Erkältung nicht zu tropfbaren Flüssigkeiten verdichtet werden können (Sauerstoffgas).—Die Stärke des Drucks und der Grad der Kälte, welche erfordert werden, um nicht permanente Gasarten zu tropfbaren Flüssigkeiten zu verdichten, sind sehr verschieden, und es ist daher nicht möglich, mit Schärfe zu bestimmen, wann ein elastisch-flüssiger Körper *Dampf* oder *Gas* genannt werden soll, wenn man nicht ganz willkührliche Bestimmungen festsetzen will. *So lässt sich das schwefligsaure Gas schon durch mässige Erkältung und bei dem blossen Druck der Atmosphäre zu einer Flüssigkeit verdichten, während das kohlen-saure Gas hierzu einen Druck von 36 Atmosphären erfordert. Es ist daher sehr wahrscheinlich, dass alle Gasarten, die atmosphärische Luft selbst, sich zu tropfbaren Flüssigkeiten würden verdichten lassen, wenn es Gefässe von solcher Festigkeit und Zähigkeit geben würde, dass sie den

hierzu erforderlichen Druck auszuhalten vermöchten. Im gemeinen Leben hat das Wort Dampf eine andere Bedeutung: man bezeichnet nemlich damit den Zustand eines Gases im Augenblick seiner Verdichtung zu einer tropfbaren Flüssigkeit. Der Wasserdampf, in unserer Bedeutung des Worts, ist ein unsichtbares, durchsichtiges Gas; in der gemeinen Bedeutung dagegen ein Gemenge des nicht verdichteten Gases mit den sehr feinen tropfbar-flüssigen Theilen, die sich aus demselben ausscheiden: ein Nebel.

Allgemeiner Ueberblick über die gesamte Chemie.

Sämmtliche Materien zerfallen in zwei Hauptabtheilungen:

- 1) in *unwägbar* Materien,
- 2) in *wägbar* Materien.

Die *unwägbar* Materien unterscheiden sich von den wägbarⁿ durch folgende Merkmale:

- a) Durch den Mangel an Gewicht, auch bei Anwendung der feinsten Wagen.
- b) Durch ihre ausserordentliche Feinheit, vermöge welcher sie die meisten Körper durchdringen. Dessenwegen lassen sie sich auch nicht in Gefässe sperren, und unterscheiden sich damit von den in Gefässe sperrbaren, wägbarⁿ Materien. Daher lassen sie sich auch nicht in isolirtem Zustand darstellen und geben ihr Daseyn nur durch gewisse Erscheinungen zu erkennen, welche die wägbarⁿ Stoffe unter gewissen Umständen hervorbringen.
- c) Sie sind im höchsten Grade expansibel, verbreiten sich daher sehr schnell, wenn ihnen kein Hinderniss in den Weg gelegt wird, durch den Raum, meistens nach geraden Richtungen. Das Licht z. B. braucht nur etwas mehr als 8 Minuten, um von der Sonne zu der Erde zu gelangen.

d) Sie offenbaren sich unsern Sinnen unmittelbar entweder gar nicht, oder nicht allen zugleich; so offenbart sich der Magnetismus keinem unserer Sinne unmittelbar, er ist nur durch Bewegungen erkennbar; das Licht offenbart sich nur dem Auge, die Wärme dem Gefühle, die Elektrizität bisweilen dem Auge, dem Ohr, dem Gefühl und Geruch zugleich.

Die bis jetzt unterschiedenen Imponderabilien sind: Licht, Wärme, Elektrizität und Magnetismus, und man dürfte vielleicht auch ein besonderes organisirendes Agens annehmen. Es ist sehr wohl möglich, dass es deren noch mehrere gibt, die man bis jetzt nur desswegen noch nicht erkannt haben mag, weil die Umstände, unter denen sie ihre Thätigkeit äußern, vielleicht noch nicht herbeigeführt worden seyn konnten. Die Imponderabilien sind die verbreitetsten Materien der Natur, sie belchen die ganze Natur und spielen darinn die wichtigste Rolle. Das Studium derselben ist zwar mehr ausschliessend der Physik vorbehalten; da jedoch der Einfluss einiger derselben, namentlich der Wärme und Elektrizität, auf die Verbindungen und Trennungen der ponderablen Materien, welche das Wesen der Chemie ausmachen, so mächtig ist, dass diese letzteren ohne sie gar nicht statt finden könnten, so pflegt man die Betrachtung solcher Imponderabilien, in so weit sie wenigstens für die Verbindungen der ponderablen Materien von Wichtigkeit ist, in die Chemie aufzunehmen, ungeachtet die Chemie selbst nur ein Theil der Physik ist, der aber wegen seines grossen Umfangs und seiner Bedeutung von dem Ganzen abgesondert wird. Hier setze ich übrigens eine Bekanntschaft mit den Verhältnissen der Imponderabilien voraus.

Die *ponderablen Materien* unterscheiden sich von den *imponderablen* durch ihr Gewicht, so wie dadurch, dass sie sich in Gefässe sperren lassen. Da, wie schon gezeigt worden, die Form der ponderablen Materien, ob sie nem-

lich elastisch- oder tropfbar-flüssig oder fest ist, zu der *Natur* der Materie selbst in keiner Beziehung steht, und bloss durch den Einfluss einer imponderablen Materie, der Wärme, bedingt ist, so müssen wir uns nach andern Merkmalen umsehen, die dazu gebraucht werden können, die bis jetzt aufgefundenen 54 ponderablen Elementarstoffe in besondere Abtheilungen zu bringen.

In ihren Beziehungen zu den imponderablen Materien, Licht, Wärme, Elektrizität, zeigen die *ponderablen Elemente* merkwürdige Verschiedenheiten.

Gewisse Elemente sind durch einen eigenthümlichen Glanz, durch fast vollkommene Undurchsichtigkeit auch im tropfbar-flüssigen Zustand, so wie durch ihre Leitungsfähigkeit für Wärme und Elektrizität ausgezeichnet. Die Elemente, welche diese Eigenschaften besitzen, und welche gewöhnlich auch ein grosses spezifisches Gewicht haben, nennt man *metallische Elemente*, *Metalle*.

Andere Elemente leiten das Licht mehr oder weniger, d. h. sie sind mehr oder weniger durchsichtig, dagegen leiten sie die Wärme und Elektrizität nicht oder schlecht, d. h. sie verweigern diesen imponderablen Materien den Durchgang mehr oder weniger vollkommen, und wenn sie auch, wie z. B. die gemeine Kohle, Leiter der Elektrizität sind, so sind sie doch nicht so gute Leiter, wie die Metalle, und leiten nicht auch zugleich die Wärme. Dieses sind die *nicht metallischen Elemente*.

Betrachtet man ferner das Verhalten der verschiedenen Elemente, wenn sie der Einwirkung der atmosphärischen Luft, bei gewöhnlicher oder erhöhter Temperatur, ausgesetzt werden, so stösst man ebenfalls auf grosse Verschiedenheiten.

Einige Elemente verändern dabei ihre Natur nicht; sie können zwar ihren Zustand ändern, vom tropfbar-flüssigen in den festen oder elastisch-flüssigen Zustand übergehen, aber diese Aenderung ist nur allein durch die Wärme oder

durch mechanischen Druck bedingt; mit der ursprünglichen Temperatur und Druck zeigen sie auch alle ihre ursprünglichen Eigenschaften wieder. — Andere Elemente dagegen verändern sich an der Luft entweder schon bei der gewöhnlichen oder bei erhöhter Temperatur, sie entwickeln dabei zum Theil Licht und Wärme, d. h. sie brennen, und fahren selbstständig fort, zu brennen, auch wenn der äussere Wärme-Quell entfernt worden ist. Es entstehen aus ihnen neue Körper, die, wenn auch die ursprüngliche Temperatur und Druck wieder hergestellt werden, nicht mehr die Eigenschaften erhalten, welche sie vorher gehabt hatten, und die immer mehr wägen, als der ursprüngliche Körper gewogen hatte. Diese letzteren Körper nennt man *brennbare Elemente*, weil bei vielen von ihnen Licht- und Wärme-Entwicklung sich einstellt, während sie die angeführten *bleibenden* Veränderungen erleiden; die ersteren nennt man *nicht brennbare Elemente*.

Diese Verschiedenheit, welche die Elemente zeigen, wenn sie mit der atmosphärischen Luft entweder bei gewöhnlicher oder bei erhöhter Temperatur in Berührung kommen, rührt davon her, dass einige Elemente — die brennbaren — mit einem Bestandtheil der Luft, dem Sauerstoffgas, unter den angegebenen Umständen eine chemische Verbindung eingehen und daher in dieser Verbindung einen neuen Körper darstellen, während andere Elemente — die nicht brennbaren — unter denselben Umständen keine Verbindung mit dem Sauerstoffgas einzugehen fähig sind, und daher durch die Einwirkung der Wärme nur eine vorübergehende Aenderung in ihrem Aggregations-Zustand erleiden, die in den meisten Fällen sogleich wieder verschwindet, sobald die Elemente auf die vorige Temperatur zurückgekommen sind; ja bei den permanent gasförmigen Elementen, wie z. B. dem Stickgas, tritt nicht einmal eine solche Aenderung in dem Aggregations-Zustand ein: diese dehnen sich blos mit Zu-

nahme der Wärme aus, und ziehen sich mit Abnahme derselben auf ein geringeres Volumen zusammen, bleiben aber immer gasförmig. — Jede innige chemische Verbindung ist mit Wärme — oder mit Wärme — und Licht-Entwicklung zugleich verbunden; eine innige chemische Verbindung findet aber nur zwischen zwei Körpern statt, deren Eigenschaften einander in hohem Grade entgegengesetzt sind, und welche diese Eigenschaften durch die Verbindung selbst gegenseitig ausgleichen. Je vollständiger eine solche Ausgleichung statt findet, d. h. je verschiedener die Eigenschaften des durch die Verbindung gebildeten neuen Körpers von den Eigenschaften der mit einander in Verbindung tretenden Körper sind, je schwieriger zersetzbar die gebildete Verbindung ist, desto lebhafter ist im Allgemeinen die die Verbindung begleitende Licht- und Wärme-Entwicklung. Daher entwickelt sich Wärme, oder Wärme und Licht, bei den Verbindungen der sogenannten brennbaren Elemente mit dem Sauerstoff der Luft, denn die Eigenschaften dieser brennbaren Elemente sind sehr verschieden von denen des Sauerstoffs. — Die Verbindung eines brennbaren Körpers mit dem Sauerstoff der Luft geht in der Regel bei der *gewöhnlichen* Temperatur der Luft nicht vor sich, es wird, um diese Verbindung zu bewerkstelligen, um den Verbrennungsprocess einzuleiten, gewöhnlich Anwendung äusserer Wärme erfordert, weil die Affinitäten der meisten Körper zu dem Sauerstoff der Luft bei der gewöhnlichen Temperatur gleichsam schlafend sind und erst durch höhere Temperatur erweckt und in Thätigkeit gesetzt werden. Hat sich aber einmal, durch Vermittlung dieser äusseren Wärme, nur ein kleiner Theil des brennbaren Körpers mit dem Sauerstoff der Luft verbunden, so ist durch diese Verbindung selbst so viel Wärme erzeugt worden, dass nun die Beihülfe von Aussen angebrachter Wärme entbehrlich geworden ist, indem der brennbare Körper selbstständig zu brennen fortfährt, bis er als solcher gänzlich verschwunden und sich mit dem Sauerstoff der Luft zu einem neuen Körper verbunden hat. Dieser neue Körper kann entweder in fester, oder in tropfbar-

flüssiger, oder in elastisch-flüssiger (luftförmiger) Form erscheinen. So entsteht z. B. bei dem Brennen des Phosphors an der Luft, d. h. bei der Verbindung des Phosphors mit dem Sauerstoff der Luft, ein fester, weisser Körper (Phosphorsäure); bei dem Brennen des Wasserstoffs, Wasserdampf, der sich beim Erkalten zu tröpfbar-flüssigem Wasser verdichtet; bei dem Brennen der Kohle, ein gasförmiger Körper, (kohlen-saures Gas), der unter den gewöhnlichen Umständen gasförmig bleibt, und sich, wenn das Brennen in freier Luft vor sich geht, der Masse der Luft beimengt und dadurch unserer Wahrnehmung entzogen wird *). Wird aber der aus der Verbindung des brennbaren Körpers mit dem Sauerstoff der Luft entstandene neue Körper gewogen, so zeigt sich immer, dass *sein Gewicht der Summe der Gewichte des verschwundenen brennbaren Körpers und des verschwundenen Sauerstoffgases genau gleich ist*. Die Entwicklung der unwägbareren Wärme und des unwägbareren Lichts ist also bloß eine die Verbindung ponderablerer Materien begleitende Erscheinung, welche das Gewicht der sich verbindenden Materien weder vermehrt noch vermindert.

*) Man trifft, selbst unter der Klasse der Gebildeteren, häufig genug Leute, welche ernstlich glauben, dass z. B. verbrannte Kohle *im Feuer aufgegangen*, dass sie aus der Welt auf immer verschwunden sey, dass sie mit einem Wort aufgehört habe, materiell zu existiren, während sie doch nur eine unsichtbare, gasförmige Verbindung mit dem Sauerstoffgas der Luft eingegangen hat, aus welcher sie durch andere Körper, die ihr den mit ihr verbundenen Sauerstoff wieder entziehen, *als Kohle*, begabt mit ihren ursprünglichen Eigenschaften, hergestellt werden kann. Höchstens meinen bisweilen solche Leute, die Kohle habe sich in *Asche* verwandelt, welche gewöhnlich beim Verbrennen der Kohle zurückbleibt. Diese Asche aber, deren Gewicht immer, in Vergleich mit dem Gewicht der verbrannten Kohle, sehr unbedeutend ist, rührt einzig und allein von fremdartigen, der Kohle bisweilen beigemengten, durch Hitze nicht verflüchtbaren Materien her; *reine* Kohle verbrennt, ohne den geringsten Rückstand, ohne eine Spur von *Asche* zu hinterlassen.

Ein Körper kann in den Zustand, in welchem er heisser als die umgebenden Körper und lichtentwickelnd erscheint, auf verschiedene Weise versetzt werden: 1) indem Wärme demselben auf irgend eine Weise von Aussen mitgetheilt wird. Ein Ziegelstein z. B., den man in einen glühenden Ofen wirft, wird glühend; wird er aber in diesem Zustand aus dem Ofen herausgenommen, so kühlt er sich allmählig ab; sein Gewicht hat sich nicht verändert, er kommt auf seinen ursprünglichen Zustand zurück, denn er ist nicht fähig, mit dem Sauerstoff der Luft sich zu verbinden und selbstständig Licht und Wärme zu entwickeln, er ist mit einem Wort kein brennbarer Körper. — Bei der Vereinigung der beiden entgegengesetzten Elektricitäten entsteht Wärme und Licht; lässt man daher z. B. durch eine, in einem luftleeren Raum eingeschlossene Kohle hindurch, diese Elektricitäten, welche von den beiden Polen einer sehr starken voltaschen Säule ausströmen, sich vereinigen, so kommt die Kohle ins Glühen, ohne aber die geringste Veränderung zu erleiden, weil kein Körper vorhanden ist, mit dem sie sich verbinden könnte. Sobald das Durchströmen der Elektricitäten durch die Kohle aufhört, hört auch die Kohle auf zu glühen und ist, was sie vorher war. 2) Indem man den Körper chemische Verbindungen mit andern Körpern eingehen lässt, die Wärme- und Licht-Entwicklung in ihrem Gefolge haben. So wird die Kohle glühend, wenn man sie an der Luft so stark erhitzt, dass sie fähig wird, sich mit dem Sauerstoff der Luft zu verbinden; nach Entfernung der von Aussen angebrachten Wärme, welche dazu gedient hatte, den Verbrennungsprocess einzuleiten, wird nun dadurch, dass ein Theil der Kohle sich mit Sauerstoff der Luft zu kohlen-saurem Gas verbindet, so viel Hitze erzeugt, dass die der verbrannten Kohle zunächst liegenden Kohletheilchen die zu ihrer Verbrennung erforderliche Temperatur erhalten und verbrennen, und dieses dauert so lange fort, bis die Kohle gänzlich verzehrt und in kohlen-saures Gas verwandelt ist.

Die angegebene Begriffsbestimmung von Brennbarkeit bezieht sich blos auf das Verhalten der Elemente zu dem in der atmosphärischen Luft enthaltenen Sauerstoffgas. Brennbare Elemente wären demnach solche, welche fähig sind,

sich mit dem Sauerstoff des Sauerstoffgases zu verbinden; nicht brennbare solche, die dieses nicht vermögen. Wir werden später sehen, dass alle Elemente ohne Ausnahme fähig sind, sich mit dem Sauerstoff zu verbinden, aber nicht alle sind fähig, sich *direct* mit dem Sauerstoff, wie er im Sauerstoffgas oder der atmosphärischen Luft enthalten ist, zu verbinden. Würde man daher den Begriff von Brennbarkeit so bestimmen, dass man sagte: *alle* mit Sauerstoff verbindbare Körper sind brennbar, so würde er nicht mehr zur Bildung von Abtheilungen für die Elemente benutzt werden können und ohne allen Werth seyn; dieser Begriff muss daher nothwendig auf die angegebene Weise beschränkt werden. Es ist klar, dass man jedes andere Element, statt des Sauerstoffs, wählen und den Begriff von Brennbarkeit auf dieses beziehen könnte, indem man alle Körper, welche sich mit demselben *direct* verbinden, brennbare, die übrigen aber nicht brennbare Körper nennen würde: aber dem Sauerstoff gebührt vor allen übrigen Elementen der Vorzug, insofern er der verbreitetste Körper der Natur ist, und namentlich insofern er einen Bestandtheil der atmosphärischen Luft ausmacht, in deren Medium die meisten chemischen Verbindungen vor sich gehen. Der Begriff von Brennbarkeit ist aus den alltäglichen Erscheinungen entlehnt, welche in dem Medium vor sich gehen, in welchem wir leben, nemlich in der atmosphärischen Luft; würde dieses Medium von anderer Beschaffenheit seyn, als es wirklich ist, lebten wir z. B. in einer Atmosphäre von Phosphordampf oder von Wasserstoffgas, so würden wir gerade diejenigen Elemente, denen wir jetzt den Namen: „nicht brennbare Elemente“ geben, „brennbare“ nennen und umgekehrt. — Das Chlor z. B. nennen wir einen nicht brennbaren Körper, weil es, als ein dem Sauerstoff sehr ähnlicher Körper, wenig Neigung zeigt, sich mit demselben zu verbinden, und wirklich nicht fähig ist, sich *direct* mit dem Sauerstoff des in der atmosphärischen Luft enthaltenen Sauerstoff-

erstoffgas zu verbinden. Wäre dagegen die Atmosphäre aus Phosphordampf gebildet, so würde jede Blase von Chlorgas, welche damit in Berührung käme, sogleich, selbst ohne Einwirkung äusserer Wärme, sich entzünden und eine Verbindung von Chlor und Phosphor gebildet werden. Dasselbe würde der Fall seyn, wenn eine Atmosphäre von Wasserstoffgas den festen Erdkörper umgeben würde: jede Blase von Chlorgas, die mit einer solchen Wasserstoffgas-Atmosphäre in Berührung träte, würde, bei gewöhnlichem Tageslicht langsam und ohne merkbare Licht- und Wärme-Entwicklung, unter Einwirkung des Sonnenlichts dagegen rasch, mit Explosion, unter Licht- und Wärme-Entwicklung mit dem Wasserstoff zu Chlorwasserstoff (salzsaurem Gas) sich verbinden, d. h. brennen. Der Sauerstoff selbst würde dann ein brennbares Element genannt werden, weil er in einer Atmosphäre von Phosphordampf oder von Wasserstoffgas bei erhöhter Temperatur sich entzündet und selbstständig fortbrennen würde. Wir nennen aber den Sauerstoff ein nicht brennbares Element; denn der Begriff von Brennbarkeit bezieht sich ja auf den Sauerstoff, und brennbare Elemente werden solche genannt, welche sich direct mit dem Sauerstoff des Sauerstoffgases, unter mehr oder weniger merkbarer Licht- und Wärme-Entwicklung, zu neuen Körpern verbinden können, und es ist klar, dass sich der Sauerstoff mit sich selbst nicht zu einem neuen Körper verbinden kann. Wenn zu einer gegebenen Menge von Sauerstoff eine neue Menge Sauerstoff hinzukommt, so wird blos die Masse des Sauerstoffs vermehrt, es entsteht aber nichts Neues, es kann keine Licht- und Wärme-Entwicklung statt finden, die überhaupt, wie schon bemerkt wurde, nur dann in ausgezeichnetem Grade statt findet, wenn zwei ihren Eigenschaften nach sehr entgegengesetzte Körper durch ihre Verbindung mit einander diese Eigenschaften ausgleichen.

Die durch das Verhältniss der Brennbarkeit bedingten Verschiedenheiten der Elemente beziehen sich ebensowohl auf die metallischen, wie auf die nicht metallischen Elemente; es gibt nemlich nicht-metallische brennbare und nicht-

metallische, nicht-brennbare, so wie metallische brennbare und metallische, nicht-brennbare Elemente.

Die *nicht-metallischen, nicht-brennbaren Elemente* sind: 1) Sauerstoff, 2) Chlor, 3) Brom, 4) Iod, 5) Fluor, 6) Stickstoff.

Die *nicht-metallischen, brennbaren Elemente* sind: 1) Wasserstoff, 2) Kohlenstoff, 3) Bor, 4) Silicium, 5) Phosphor, 6) Schwefel, 7) Selen.

Der *Stickstoff* (Stickgas) bildet gewissermassen einen Uebergang von den nicht-metallischen nicht-brennbaren zu den nicht-metallischen brennbaren Elementen. Dieses Gas kann zwar nicht entzündet werden: lässt man aber elektrische Funken durch ein Gemeng von Stickgas und Sauerstoffgas schlagen, so erfolgt an der Stelle, wo der Funken durchschlägt, eine Verbindung des Stickstoffs mit dem Sauerstoff, aber es verbinden sich immer nur sehr kleine Mengen beider Körper auf einmal mit einander.

Von den *metallischen Elementen*, die wir hier nicht einzeln aufzählen, sind bei weitem die meisten brennbar; die nicht brennbaren Metalle, welche durch den Sauerstoff der Luft bei keiner Temperatur eine bleibende Aenderung erleiden, pflegt man mit dem Namen *edle Metalle* zu bezeichnen. Einige Metalle, wie z. B. das Quecksilber, sind nur bei einer gewissen, bestimmten, erhöhten Temperatur brennbar, d. h. mit dem Sauerstoff des Sauerstoffgases oder der Luft verbindbar, durch eine noch höhere Temperatur aber wird die Verbindung wieder zersetzt, und das Metall kommt mit seinen ursprünglichen Eigenschaften zum Vorschein. Solche Metalle bilden eine Art von Uebergang von den brennbaren zu den nicht brennbaren Metallen.

Es konnte zwar hier zunächst blos von den brennbaren *Elementen* die Rede seyn; ich muss jedoch, um diesen wichtigen Gegenstand mehr mit den alltäglichen Erscheinungen in Verbindung zu bringen, noch Folgendes bemerken. In

dem gemeinen Leben werden von den brennbaren Elementen nur die Kohle und der Wasserstoff benützt, um durch ihre Verbindung mit dem Sauerstoff der Luft, Wärme und Licht hervorzubringen und auf längere Zeit zu erhalten. Die Kohle wird sehr häufig in ziemlich reinem Zustand, namentlich als Holzkohle (die Steinkohlen sind im Allgemeinen eine weit unreinere Kohle), der Wasserstoff dagegen zu diesem Zweck nie rein angewendet. Am allerhäufigsten werden die Verbindungen von Kohle und Wasserstoff benützt, wie sie die organische Natur unmittelbar oder mittelbar hervorbringt, namentlich das Holz, der Weingeist, die fetten Oele des Pflanzenreichs, die fetten Substanzen des Thierreichs, das Wachs u. s. f. Alle diese Substanzen enthalten eine grosse Menge von Kohle und von Wasserstoff, sie enthalten aber ausserdem auch noch Sauerstoff; dieser Sauerstoffgehalt hindert jedoch nicht, sie als Brennmaterialien zu benützen, denn er reicht bei weitem nicht hin, die Kohle und den Wasserstoff zugleich zu sättigen, d. h. die Kohle in Kohlensäure und zugleich den Wasserstoff in Wasser zu verwandeln. Wenn daher eine solche Substanz an der Luft erhitzt wird, so nehmen die Kohle und der Wasserstoff derselben, zu der Sauerstoffmenge, welche sie bereits enthalten, unter Entwicklung von Licht und Wärme, noch so viel Sauerstoff aus der Luft auf, bis die Kohle in Kohlensäure, und der Wasserstoff in Wasser verwandelt ist, welche beide Körper keinen weiteren Sauerstoff aus der Luft aufzunehmen vermögen und daher nicht mehr brennbar sind. — Andere brennbare Elemente, ausser dem Kohlenstoff und dem Wasserstoff, werden zwar nicht zu Hervorbringung von Licht und Wärme auf längere Zeit, wohl aber, wegen ihrer leichteren Entzündbarkeit, dazu benützt, um den Verbrennungsprocess schwieriger entzündbarer Körper einzuleiten, da, wie schon bemerkt wurde, die meisten brennbaren Körper die Beihülfe äusserer Wärme erfordern, um sich an der Luft zu entzün-

den. So werden namentlich Phosphor und Schwefel und das reine Wasserstoffgas selbst, welches in Berührung mit der Luft so leicht durch den elektrischen Funken entzündet wird, zu Feuerzeugen benützt.

Verbrannte Körper sind solche, welche die ganze Menge Sauerstoff aus der Luft mit sich verbunden haben, die sie aufzunehmen vermögen. So sind Wasser, Kohlensäure, verbrannte Körper; die auf der Oberfläche der Erde sich findenden Steinarten, wie Sandsteine, Feuersteine, Kalksteine, Thonarten, Granite, die durch Brennen des Lehms dargestellten Ziegelsteine u. s. f. sind lauter verbrannte Körper, die aus verschiedenen metallischen und nicht metallischen Elementen bestehen, mit so viel Sauerstoff verbunden, als sie mit sich zu verbinden vermögen. Alle diese Körper können daher nur durch von Aussen mitgetheilte Wärme erhitzt werden, nicht aber selbstständig brennen; wenn sie je durch die Einwirkung der Hitze eine Veränderung ihrer Natur erleiden, so wird diese nicht durch eine Verbindung mit dem Sauerstoff der Luft, sondern gewöhnlich dadurch hervorgebracht, dass gewisse Bestandtheile verflüchtigt werden, oder andere, bereits fertig gebildete Bestandtheile eine innigere Verbindung mit einander eingehen. So wird z. B. aus den Kalksteinen durch Glühen Kohlensäure ausgetrieben, sie verwandeln sich in gebrannten Kalk, der Eigenschaften besitzt, welche von denen des ursprünglichen Kalksteins wesentlich verschieden sind; aber diese Verschiedenheit in den Eigenschaften rührt nicht von einer Verbindung mit dem Sauerstoff der Luft, welche gar nicht statt findet und nicht statt finden kann, sondern blos vom Verlust der Kohlensäure her. Ebenso verdanken die Ziegelsteine die Eigenschaften, durch welche sie sich von dem Lehm, aus dem sie durch Brennen dargestellt werden, unterscheiden, namentlich ihre grössere Festigkeit und Härte nicht etwa beim Brennen aus der Luft aufgenommenem Sauerstoff, sondern dem Umstande, dass durch das Brennen theils der Wassergehalt des Lehms ausgetrieben, theils eine innigere Verbindung der

beiden verbrannten Körper, welche die wesentlichen Bestandtheile des Lehms sind, der Alaunerde und der Kieselsäure, bewirkt wird.

Körper, welche neben einem oder mehreren brennbaren Elementen eine gewisse Menge von Sauerstoff enthalten, die aber zur Sättigung der brennbaren Elemente nicht hinreicht, sind, wie schon bemerkt wurde, noch brennbar, und zwar um so brennbarer, je geringer die Menge des Sauerstoffs ist, welche sie bereits enthalten. Hieher gehören namentlich alle zusammengesetzte brennbare Körper, wie sie die organische Natur hervorbringt, und die gewöhnlich zwei brennbare Elemente, Kohlenstoff und Wasserstoff enthalten; hieher gehören ferner Zusammensetzungen, die nur ein brennbares Element enthalten, das weniger Sauerstoff mit sich verbunden hat, als es mit sich verbinden kann, und daher häufig aus der Luft noch eine weitere Menge von Sauerstoff, unter Licht- und Wärme-Entwicklung aufzunehmen vermag; so lässt sich das Kohlenoxydgas, eine Verbindung von Kohle und Sauerstoff, an der Luft entzünden und brennt selbstständig fort, bis es durch Aufnahme einer weiteren Menge von Sauerstoff in Kohlensäures Gas verwandelt ist.

Die brennbaren Körper, seyen es nun brennbare Elemente, oder zusammengesetzte brennbare Körper, zeigen eine auffallende Verschiedenheit beim Brennen: einige brennen nemlich mit Flamme, andere ohne Flamme. *Mit Flamme* brennen solche, welche entweder an sich gasförmig sind, oder durch die Einwirkung der Hitze zuerst in Gas verwandelt werden; *ohne Flamme* brennen solche, welche durch Hitze nicht in Gas verwandelt werden können. So brennen Wasserstoffgas, Phosphor, Schwefel, Alkohol, Zink u. s. f. mit Flamme, indem der zuerst genannte dieser Körper an sich gasförmig ist, die übrigen durch Hitze leicht in Gas verwandelt werden; die Kohle dagegen, das Eisen u. s. f., welche für sich durch Hitze nicht in Gas verwandelt werden können, brennen ohne Flamme. Bei dem Brennen des Holzes an der Luft bemerkt man, dass es Anfangs mit Flamme, zuletzt ohne Flamme brennt. Das Holz enthält nem-

lich eine grosse Menge von Kohle, neben Wasserstoff und Sauerstoff. Die Hitze bewirkt eine Zersetzung des Holzes: ein Theil der für sich ganz feuerbeständigen Kohle verbindet sich mit Wasserstoff, ein anderer Theil mit Sauerstoff, oder mit Wasserstoff und Sauerstoff zugleich, zu gasförmigen Körpern (Kohlenwasserstoffgas und Kohlenoxydgas), welche brennbar sind, und in Berührung mit der Luft mit Flamme brennen. Sind auf diese Weise der Wasserstoff und Sauerstoff des Holzes, in Verbindung mit einem Theil seiner Kohle in Gas verwandelt, und zu Wasser und Kohlen-säure verbrannt, so brennt die rückständige Kohle, welche nun keinen Körper mehr vorfindet, mit dem sie eine gasförmige brennbare Verbindung eingehen kann, ohne Flamme. — Der leuchtende Theil einer Flamme ist nicht der erhitzte gasförmige brennbare Körper selbst, sondern vielmehr der durch die Verbindung des brennbaren Körpers mit Sauerstoff gebildete Körper, welcher durch die bei der Verbindung entwickelte Wärme glühend geworden ist: bei dem Brennen des Wasserstoffgases ist es der glühende Wasserdampf, bei dem Brennen des Phosphordampfes die glühende Phosphorsäure, denn die Hitze entwickelt sich an der Stelle, wo die Verbindung des brennbaren Körpers mit dem Sauerstoff vor sich gegangen ist, es wird also zunächst die gebildete Verbindung selbst erhitzt. Der innere Theil einer Flamme ist daher dunkel, weil das brennbare Gas dort keine Verbindung mit dem Sauerstoff eingeht, und weil es auch nicht durch den glühenden Mantel, von welchem es umgeben ist, schnell genug erhitzt werden kann, indem beständig wenig erhitztes brennbares Gas nachströmt, welches das erstere nach aufwärts drückt, um an der Spitze der Flamme zu verbrennen. Zündet man aber ein zuvor gemachtes Gemenge von Sauerstoffgas und einem brennbaren Gas an, so ist die gebildete Flamme durch und durch glühend, weil in diesem Fall die Verbindung des brennbaren Gases mit dem Sauerstoffgas an jeder Stelle der Flamme vor sich geht. — Ein fester Körper dagegen, z. B. Kohle, wird dadurch, dass die bei dem Ver-

brennen eines Theils desselben entwickelte Hitze sich nach und nach dem ganzen Körper mittheilt, seiner ganzen Masse nach glühend.

Die Helligkeit einer Flamme steht in keinem Verhältniss zu der Hitze, welche sie entwickelt; brennendes Wasserstoffgas z. B. leuchtet nur schwach und entwickelt doch eine starke Hitze. Alle gasförmige Körper leuchten nur sehr schwach, wenn sie auch ausserordentlich stark erhitzt werden, während feste oder tropfbar-flüssige Körper schon bei ungefähr 600° rothglühend zu werden anfangen, und daher durch ihr Glühen eine grosse Helligkeit hervorbringen, ohne eine verhältnissmässig grosse Hitze zu erzeugen. — Dessenwegen leuchtet brennendes Wasserstoffgas so schwach, weil ein gasförmiger Körper, nemlich Wassergas, erhitzt wird. Brennender Phosphor dagegen leuchtet sehr stark, weil die gebildete Phosphorsäure nicht bis zu der Temperatur erhitzt wird, bei welcher sie gasförmig wird. Bringt man aber in die schwachleuchtende Flamme des Wasserstoffgases einen festen Körper, z. B. feinen Platindraht, so wird die Flamme dadurch, dass dieser Körper in den weissglühenden Zustand versetzt wird, hell; ein Stückchen Kreide (kohlenaurer Kalk), das in die durch Sauerstoffgas angeblasene Wasserstoffgasflamme gebracht wird, gibt ein Licht von sich, das dem der Sonne gleich kommt. Eine Flamme, die wenig Hitze entwickelt, zeigt eine blaue Farbe; ein Licht, das man gerade anzündet, brennt daher mit blauer Flamme; kaltes Kohlenoxydgas, welches wenig Wärme bei seiner Verbindung mit dem Sauerstoff der Luft entwickelt, wobei es kohlen-saures Gas bildet, brennt mit blauer Flamme, wird es aber zuvor erhitzt und dann angezündet, so brennt es mit gelbrother Flamme. Jedes brennbare Gas, welches man bei seinem Austritt aus einer metallenen Röhre anzündet, brennt in der Nähe dieser Röhre mit blauer Flamme. — Aus dem Gesagten erklärt sich die Beschaffenheit einer gewöhnlichen Talg- Oel- oder Wachsflamme. Die Mitte einer solchen Flamme ist dunkel; dieser dunkle Theil ist von einem stark leuchtenden Mantel umgeben, und ganz nach Aussen zu bemerkt man eine schmale, wenig leuchtende Hülle. Die brennende Substanz, welche der Docht

zuführt, wird durch die beim Verbrennen erzeugte Hitze in Gas verwandelt, welches hauptsächlich aus Kohlenstoff und Wasserstoff besteht; nur am äussersten Rand der Flamme aber, wo das brennbare Gas mit dem Sauerstoff der Luft in Berührung kommt, ist die Verbrennung vollständig, es wird kohlen-säures Gas und Wassergas gebildet, daher die wenig leuchtende Hülle; weiter nach Innen zu reicht das Sauerstoffgas der Luft nicht mehr zu, den Wasserstoff und die Kohle zugleich zu verbrennen, nur der Wasserstoff verbrennt und die Kohle scheidet sich als feste Kohle aus, kommt durch die durch die Verbindung des Wasserstoffs mit dem Sauerstoff erzeugte Hitze ins Weissglühen, ertheilt so der Flamme Helligkeit und verbrennt erst dann, wenn mehr Luft hinzutreten kann. Nach unten zu, wo die Flamme durch die zuströmende kalte Luft abgekühlt wird, zeigt sie eine blaue Farbe. Die stärkste Hitze zeigt die wenig leuchtende äusserste Hülle einer solchen Flamme, denn in dieser kommt ein feiner Eisendraht in sehr starkes Glühen, der in dem stark leuchtenden Mantel wenig, in dem innersten dunklen Raum aber gar nicht glüht. Dass die ausgeschiedene Kohle die Ursache der Helligkeit einer solchen Flamme ist, ersieht man auch daraus, dass wenn man einen kalten Körper, z. B. ein Eisenblech, in den stark leuchtenden Theil einer solchen Flamme hält, Kohle sich auf denselben absetzt, was nicht der Fall ist, wenn man ihn in eine wenig leuchtende Flamme, z. B. eine Weingeistflamme hält.

Die brennbaren Körper erfordern, wie schon bemerkt wurde, in der Regel eine gewisse höhere Temperatur, um zu brennen, d. h. um sich mit dem Sauerstoff der Luft zu verbinden. Der Grad der Temperatur, welcher zur Einleitung des Verbrennungsprocesses erfordert wird, ist nicht blos nach der verschiedenen chemischen Natur des brennbaren Körpers, sondern auch nach der verschiedenen mechanischen Vertheilung desselben, bei übrigens gleicher chemischer Beschaffenheit, ein verschiedener.

Stickoxydgas (eine chemische Verbindung von Stickstoff und Sauerstoff) verbindet sich mit dem Sauerstoffgas der Luft auch bei den niedersten Temperaturen zu salpetrigsaurem Dampf;

Phosphor verbrennt schon bei $+7^{\circ}$ an der Luft zu phosphoriger Säure; die meisten Körper aber erfordern eine höhere Temperatur, um zu brennen, und verlöschen daher, wenn sie unter diese Temperatur abgekühlt werden; so verlöscht glühende Kohle, wenn man sie auf ein kaltes Eisen legt. Alle Körper, welche zu dem Brennen nichts beitragen, entziehen durch ihre Berührung mit dem brennenden Körper demselben Wärme, und können daher, wenn dieser Verlust von Wärme bedeutend genug ist, bewirken, dass der brennende Körper verlöscht. Daher kommt es, dass mehrere brennende Körper in atmosphärischer Luft verlöschen, im Sauerstoffgas dagegen fortbrennen; Eisendraht z. B., den man in Sauerstoffgas bis zum Verbrennen erhitzt hat, und der in demselben fortfahren würde, zu brennen, verlöscht in atmosphärischer Luft, weil dem Stickgas derselben so viel von der durch die Verbindung der brennenden Eisentheilchen mit dem Sauerstoff der Luft erzeugten Wärme mitgetheilt wird, dass die diesen brennenden Eisentheilchen zunächst liegenden, noch nicht brennenden, nicht mehr genug Wärme erhalten, um sich mit dem Sauerstoff der Luft verbinden zu können; dasselbe ist bei Diamant und Graphit der Fall. — Daher wird Feuer durch Wasser gelöscht, weil das Wasser bei seiner Verwandlung in Dampf viel Wärme verschluckt und der gebildete Wasserdampf ebenfalls Wärme entzieht; daher lässt sich das Feuer eines brennenden Schornsteins durch Schwefel ersticken, den man auf dem Heerd verbrennen lässt, weil das der Luft beigemengte schwefeligsäure Gas einen grossen Theil der Wärme verschluckt. — Ganz auf gleiche Weise verhalten sich brennbare Gase, welche ebenfalls eine gewisse erhöhte Temperatur zum Brennen erfordern und verlöschen, wenn sie unter diese Temperatur abgekühlt werden. Wenn man daher ein Metallgeflecht durch eine Flamme hält, so geht die Flamme nicht durch, wenn sie durch das Geflecht hinreichend abgekühlt wird, und dieses wird um so leichter der Fall seyn, je höher die Temperatur ist, welche das brennbare Gas zu seinem Verbrennen erfordert, je geringer die Hitze ist, welche es selbst bei seinem Verbrennen entwickelt, je enger die Oeffnungen des Geflechtes sind und je dicker der Draht ist, aus welchem dasselbe gemacht ist; wenn man dagegen solche Metallgeflechte zuvor stark genug erhitzt, so gehen

alle Flammen durch dieselben hindurch. Durch ein solches Metallgeflechte aus Eisen- oder Kupfer-Draht von $\frac{1}{16}$ — $\frac{1}{10}$ Zoll im Durchmesser, welches auf einen Quadratzoll 400 Oeffnungen hat, lässt sich z. B. die Flamme eines Lichts, in welche es gehalten wird, abschneiden, indem oberhalb dem Geflechte die Flamme aufhört, sichtbar zu seyn, weil die brennbaren Gasarten durch dasselbe unter die Temperatur abgekühlt werden, bei welcher sie brennen können, und man kann auf diese Weise die Beschaffenheit einer Lichtflamme sehr gut erkennen, indem man von Oben herab durch das Geflechte in den abgeschnittenen Lichtkegel hineinsieht; man sieht so ganz deutlich, dass das Innere der Flamme hohl, d. h. mit nicht leuchtenden brennbaren Gasen erfüllt ist. Der Raum, den der durch das Geflechte unsichtbar gewordene Theil der Flamme eingenommen hatte, ist nun mit brennbaren nicht leuchtenden Dämpfen erfüllt, die man von Oben herab anzünden kann. Ebenso kann ein brennbares Gas, welches man aus einer Röhre ausströmen lässt, und vor welches man, in einiger Entfernung von der Röhre, ein solches Metallgeflechte hält, vor diesem Geflechte angezündet werden, es brennt aber nicht hinter demselben, d. h. zwischen der Röhre und dem Geflechte, weil das brennende Gas durch dieses letztere so stark abgekühlt wird, dass es dem zwischen der Röhre und dem Geflechte befindlichen Gas die zum Brennen erforderliche Temperatur nicht mehr mittheilen kann. — Wenn ein brennbares Gas mit Luft gemengt und dieses Gemenge angezündet wird, so erfolgt die Verbindung der brennbaren Bestandtheile des Gases mit dem Sauerstoff der Luft unter mehr oder weniger lebhafter Verpuffung, weil die entstandenen gasförmigen Verbindungen durch die durch die Verbindung erzeugte Hitze in glühenden Zustand versetzt, dadurch ausserordentlich stark ausgedehnt werden, aber eben so rasch vermöge der schnell eintretenden Abkühlung sich wieder zusammenziehen; bei grösseren Massen solcher angezündeten explodirenden Gasgemenge kann die Wirkung so heftig seyn, dass Menschen getödtet werden. Dieses kommt häufig in Steinkohlenbergwerken vor, wo sich aus den Ritzen der Steinkohlen ein solches brennbares Gas entwickelt, das durch Beimengung von einer gehörigen Menge atmosphärischer Luft explodirend werden kann, und wenn es durch die

Lampen der Arbeiter entzündet wurde, diese sehr oft todt geschlagen hat. Umgibt man nun die Flamme einer solchen Lampe von allen Seiten mit einem Drahtgeflechte von Eisen oder Kupfer, so dass die explodirende Luft der Grube nur durch das Geflechte hindurch mit der Flamme in Berührung kommen kann, so kann nur die Luft innerhalb des Drahtgeflechtes explodiren, was wegen der geringen Menge durchaus gefahrlos ist; denn das Metallgeflechte entzieht dem Gas, welches innerhalb desselben brennt, so viel Wärme, dass das ausserhalb des Geflechtes befindliche Gas nicht mehr die zu seinem Verbrennen erforderliche Temperatur erhalten, mithin das Gas der ganzen Grube nicht abbrennen kann. Eine solche mit einem Drahtgeflechte umgebene Lampe hat man daher eine *Sicherheitslampe* genannt. In der That wird die Gefahr einer Explosion durch solche Lampen mit völliger Sicherheit abgewendet, da ein solches in Steinkohlengruben vorkommende explosive Gasgemenge nie in hohem Grade entzündlich ist, und daher leicht so stark abgekühlt wird, dass es sich nicht entzünden kann. — Brennbare Gase können auch durch beigemengte gasförmige Körper so weit abgekühlt werden, dass sie nicht mehr zu brennen vermögen; daher verlöscht brennendes Wasserstoffgas in einem Gasgemenge aus Sauerstoffgas und Stickgas, in welchem die Menge des Stickgases im Verhältniss zu der des Sauerstoffgases viel grösser ist, als in der atmosphärischen Luft, weil dann das Stickgas zu viel Wärme verschluckt; daher lässt sich ein Gasgemenge aus Wasserstoffgas und Sauerstoffgas, welches das eine oder das andere dieser beiden Gase in sehr grossem Ueberschuss enthält, nicht mehr entzünden. Verschiedene andere Gasarten, wie salzsaures Gas, Fluorsiliciumgas, bringen diese Wirkung schon hervor, wenn sie in weit geringerer Menge beigemengt werden.

Die verschiedene mechanische Vertheilung eines festen Körpers hat oft einen bedeutenden Einfluss auf den Grad der Temperatur, welcher zur Einleitung der Verbrennung erforderlich ist. Sehr auffallend ist dieses bei der Kohle in ihren verschiedenen Zuständen, als Diamant, Graphit, Holzkohle u. s. f. der Fall; die Kohle ist im Allgemeinen um so leichter entzündlich, je geringer ihr specifisches Gewicht, d. h. je poroser sie ist; die durch unterdrücktes Verbrennen von Leinwand erhalte-

ne Kohle ist so leicht entzündlich, dass man sich derselben wie des Schwammes zum Feueranmachen bedient. Metalle, wie Kobalt, Nickel, Eisen, die sonst sehr schwierig brennen, lassen sich in einem solchen Zustand mechanischer Vertheilung erhalten, dass sie bei der gewöhnlichen Temperatur an der Luft sich entzünden; wir werden später noch mehrere Fälle dieser Art kennen lernen.

Charakteristik der Elemente.

Die Wärme-Grade beziehen sich immer auf die 100theilige Thermometer - Skale, auf welcher der Raum zwischen dem Gefrierpunkt und Siedpunkt des Wassers in 100 gleiche Theile getheilt ist; das specif. Gewicht gasförmiger Körper bezieht sich immer auf die atmosphärische Luft, deren specif. Gewicht = 1 gesetzt wird; das specif. Gewicht tropfbar-flüssiger und fester Körper auf das Wasser, dessen specif. Gewicht = 1 gesetzt ist, wo noch überdiess, bei genaueren Bestimmungen, die Temperatur anzugeben wäre.

Wenn man bei permanent gasförmigen Elementen die Materie überhaupt bezeichnen will, so lässt man das Wort „Gas“ weg, ungeachtet diese Materie, nur zu Gas expandirt, in isolirtem Zustand dargestellt werden kann. So sagt man: Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff, wenn man die ponderabele Materie des Sauerstoffgases u. s. f. überhaupt bezeichnen will, welche nur zu Sauerstoffgas expandirt in isolirtem Zustand erhalten werden kann, wohl aber in chemischer Verbindung mit andern Elementen in tropfbar - flüssiger oder fester Form (Wasser, Quecksilberoxyd) erscheint. — Das Wort „Luft“ bedeutet atmosphärische Luft, wenn der Zusammenhang nicht auf eine allgemeinere Bedeutung hinweist.

I. Nicht - metallische Elemente.

A) Nicht - brennbare, nicht - metallische Elemente.

1) Sauerstoff (Sauerstoffgas, Oxygen, Lebensluft).

Permanentes Gas, farblos, durchsichtig, geschmacklos und geruchlos, nicht brennbar. Spec. Gew. = 1.1036. Brennende Körper brennen darinn mit viel grösserer Lebhaftigkeit als in der Luft, und entwickeln dabei viel Licht und

Wärme; Thiere leben darinn, unter übrigens gleichen Umständen, viel länger, als in einem gleichgrossen Raum von Luft; daher auch der Name: *Feuerluft*, *Lebensluft*. Wird, wenn es rein ist, von Phosphor, ohne einen gasförmigen Rückstand zu hinterlassen, gänzlich verschluckt. Wird vom Wasser in geringer Menge absorhirt.

2) *Chlor* (Chlorgas, oxydirt-salzsaures Gas, dephlogistisirt-salzsaures Gas). Bei der gewöhnlichen Temperatur und Druck gasförmig, von Farbe *grünlich-gelb*, daher der Name (*χλωρος*, grünlich-gelb). Schmeckt unangenehm, riecht stechend und erstickend, bewirkt, eingeathmet, Schnupfen, Kopfwch, sogar Blutspeien. Zerstört in feuchtem Zustand vegetabilische Farben (daher seine Anwendung zum Bleichen), organische Gerüche und *Ansteckungsstoffe*. *Nicht brennbar*; ein *Wachlicht* brennt darinn nur dunkel, mit russender Flamme, fort; dagegen brennen mehrere andere brennbare Körper, wie Phosphor, viele fein zertheilte Metalle (Antimon) in Chlorgas schon bei gewöhnlicher Temperatur, wobei Chlorverbindungen entstehen. Spec. Gew.=2.47. Reines Chlorgas wird von Seifensiederlauge gänzlich verschluckt. Löst sich im Wasser zu einer gelben Flüssigkeit. Durch starke Compression und Erkältung lässt sich das Chlorgas zu einer dunkelgrünlichgelben tropfbaren Flüssigkeit von 1.33 spec. Gew. zusammendrücken.

3) *Brom*. Bei gewöhnlicher Temperatur tropfbar-flüssig, und zwar bei auffallendem Lichte braunroth, fast schwarz, bei durchfallendem mit hyacinthrother Farbe durchsichtig. Spec. Gew.=2.98. Bei -18° bis 20° feste, gelbbraune, spröde, krystallinisch-blättrige Masse. Siedet bei 47° und verwandelt sich, was sehr charakteristisch ist, in einen *gelbrothen* Dampf. Riecht sehr stark und widrig, daher der Name (*βρομος*, Gestank). Wirkt als Dampf eingeathmet dem Chlor ähnlich. Färbt die Haut erst gelb, dann braun; erregt in grösserer Menge auf der Haut heftige Entzündung. Zerstört

vegetabilische Farben, organische Gerüche. Nicht brennbar. Eine brennende Kerze erlischt im Bromdampf, zeigt aber zuvor eine unten grüne, oben rothe Flamme; dagegen verbinden sich mehrere Körper, wie Phosphor, viele Metalle, mit dem Brom schon bei der gewöhnlichen Temperatur unter Feuerentwicklung. — Das Brom löst sich im Wasser zu einer gelbrothen Flüssigkeit.

4) *Jod*. Schwarzgraue, metallisch glänzende, dem Reissblei ähnliche Blättchen, Tafeln oder rhombische Oktaeder. Nur in dünnen Theilen mit rother Farbe durchscheinend. Sehr weich, zerreiblich, pulverisirbar. Spec. Gew. = 4.948. Schmilzt bei 107° , siedet bei 175° bis 180° und verwandelt sich dabei in schöne violette Dämpfe, (daher der Name: nach *ιοειδης*, veilchenfarbig, gebildet) die sich an kälteren Körpern als krystallisirtes Jod verdichten. Hat einen dem Chlor etwas ähnlichen, aber schwächeren Geruch, schmeckt sehr herb und scharf, zerstört Pflanzenfarben nur schwach, färbt Haut und Papier vorübergehend braun. Löst sich in sehr geringer Menge im Wasser zu einer bräunlichgelben Flüssigkeit.

5) *Fluor*. Ist bis jetzt noch nicht dargestellt worden, daher sich von seinen Eigenschaften nichts sagen lässt. Man hat aber alle Ursache, anzunehmen, dass ein solcher Körper existirt, der mit Wasserstoff die der Chlorwasserstoffsäure in manchen Beziehungen analoge Fluorwasserstoffsäure (Fluorwasserstoffsäure) bildet.

6) *Stickstoff* (Stickgas, gaz azote). Permanentes Gas, farblos, durchsichtig, geschmaklos und geruchlos. Nicht brennbar, unterhält nicht das Verbrennen brennender Körper. Etwas leichter als atm. Luft. Spec. Gew. = 0.9691. In seinem gasförmigen Zustand verbindet sich der Stickstoff unter den gewöhnlichen Umständen mit fast keinem andern Körper, und unterscheidet sich durch diesen Mangel an Verbindbarkeit von andern Gasarten, die, wie z. B. das koh-

lensäure Gas, auch nicht brennbar sind, und das Verbrennen brennender Körper gleichfalls nicht unterhalten, aber mit vielen Körpern Verbindungen eingehen. — Das Stickgas lässt sich einige Zeit einathmen, ohne jedoch für sich allein zur Respiration dienlich zu seyn. Wird vom Wasser nur in geringer Menge verschluckt.

B) *Brennbare, nicht-metallische Elemente.*

1) *Wasserstoff* (Wasserstoffgas, gas hydrogène).

Permanentes Gas, farblos, geschmacklos und in reinem Zustand auch geruchlos, brennt bei erhöhter Temperatur an der Luft und bildet dabei Wasserdampf, unterhält aber nicht das Brennen brennender Körper. Spec. Gew. = 0.0689, mithin $14\frac{1}{2}$ mal leichter als atmosphärische Luft und überhaupt der leichteste ponderable Körper. Lässt sich einige Augenblicke ohne Gefahr einathmen, bringt aber zuletzt Ohnmacht hervor. Das Wasserstoffgas ist rein, wenn es mit der Hälfte seines Volumens Sauerstoffgas gemengt und entzündet nichts als Wasser bildet. — Vom Wasser wird das Wasserstoffgas nur in sehr geringer Menge verschluckt.

2) *Kohlenstoff*. Zeigt in seinen verschiedenen Zuständen höchst merkwürdige Verschiedenheiten, wie sie kein anderes Element darbietet. Die Eigenschaften, welche dem Kohlenstoff überhaupt, er mag in was immer für einem Zustand sich befinden, zukommen, sind: Er ist fest, geschmacklos und geruchlos, unschmelzbar, und bei abgehaltenem Zutritt der Luft nicht verflüchtigbar, oder er gehört doch jedenfalls zu den am schwierigsten schmelzbaren und verflüchtigbaren Substanzen. Entzündet sich in der Luft oder im Sauerstoffgas bei mehr oder weniger erhöhter Temperatur und brennt, wobei sich eine unter den gewöhnlichen Umständen gasförmige Säure, die Kohlensäure erzeugt. Er ist im Wasser ganz unauflöslich.

Der Kohlenstoff ist in seinem Zustand als Diamant, ein fester, farbloser, durchsichtiger Körper, der in regelmässigen Oktaëdern und deren Abänderungen krystallisirt, von 3.5 spec. Gew. Der Diamant ist der härteste bekannte Körper, bricht das Licht sehr stark, hat einen eigenthümlichen Glanz, leitet die Elektrizität nicht, entzündet sich in atmosphärischer Luft erst bei einer weit höheren Temperatur als gemeine Kohle. — Die übrigen Arten des Kohlenstoffs stellen sämmtlich eine schwarze, undurchsichtige, bisweilen metallisch glänzende, nicht besonders harte, oder weiche Substanz dar, welche die Elektrizität leitet. Sie entzünden sich an der Luft leichter als Diamant, zeigen aber unter sich in dieser Beziehung bedeutende Verschiedenheiten, die von ihrer Dichtigkeit abhängen. — Der Kohlenstoff zeigt, aber blos in gewissen Zuständen, noch andere höchst merkwürdige Eigenschaften, wie die, vegetabilische Farbstoffe, verschiedene durch Fäulniss gebildete Stoffe mit sich zu verbinden, Gasarten zu verschlucken.

3) *Bor*. Fester, dunkelgrünlich-brauner, undurchsichtiger, zerreiblicher, geschmakloser und geruchloser Körper, der bei abgehaltenem Luftzutritt in der heftigsten Weissglühhitze weder schmilzt noch verdampft, und an der Luft bei erhöhter Temperatur zu einer unter den gewöhnlichen Umständen festen Säure, der Borsäure, verbrennt. — Das Bor löst sich in frisch bereitetem und nicht geglühtem Zustand in reinem Wasser mit grünlichgelber Farbe auf.

4) *Silicium* (Kiesel). Fester, dunkelbrauner, glanzloser, stark schmutzender und stark an das Glas sich hängender, unschmelzbarer, die Elektrizität nicht leitender Körper, der, in ungeglühtem Zustande, bei erhöhter Temperatur an der Luft zu einer weissen, festen, geschmaklosen, im Wasser unter den gewöhnlichen Umständen unlöslichen Säure, der Kieselsäure (Kieselerde), verbrennt. — Das Silicium ist im Wasser unauflöslich.

5)

5) *Phosphor*. Blassgelber, durchscheinender, fettig glänzender Körper, der in Rhomboidaldodekaedern krystallisirt erhalten werden kann. Spec. Gew. = 1.7 bis 1.77. Bei gewöhnlicher Temperatur fest, von Wachsconsistenz; schmilzt bei 45° zu einer ölartigen Flüssigkeit, die bei 250° bis 290° ins Sieden kömmt, wobei der Phosphor in Dampf sich verwandelt, der sich in der Kälte wieder zu festem Phosphor verdichtet. Geruch: knoblauchartig, Geschmack: scharf, widerlich; bringt innerlich genommen die heftigste Magenentzündung hervor. Höchst brennbar; brennt an der Luft, schon bei der gewöhnlichen Temperatur, langsam, unter schwacher, nur im Dunklen bemerkbarer Lichtentwicklung (daher der Name: Phosphor, Lichtträger) und unter geringer Wärmeentwicklung zu phosphoriger Säure; bei höherer Temperatur verbrennt er dagegen rasch, in der Luft mit gelbem, in Sauerstoffgas mit blendend weissem Licht unter Bildung einer in weissen Flocken erscheinenden, im Wasser leichtlöslichen Säure, der Phosphorsäure. — Der Phosphor ist im Wasser unauflöslich.

6) *Schwefel*. Spröder, zerbrechlicher, durchsichtiger oder durchscheinender Körper, von blassgelber ins Grüne sich ziehender Farbe, in spitzen rhombischen Oktaedern oder aber in schiefen rhombischen Säulen krystallisirbar, von 1.99 bis 2.086 spec. Gewicht. Schmilzt bis über 111° erhitzt zu einer gelben, durchsichtigen, ölartigen Flüssigkeit. Fängt bei 170° an, braun und dickflüssig zu werden und wird, etwas über 200° erhitzt, so dickflüssig, dass man das denselben enthaltende Gefäss umkehren kann, ohne dass etwas herausfließt. Wird er in diesem dickflüssigen Zustand in Wasser gegossen, so bleibt er lange weich und nimmt, nach dem Festwerden, seine frühere gelbe Farbe wieder an. Dieser braune, weiche Schwefel ist von dem gelben, festen, chemisch nicht verschieden. Bis 316° erwärmt siedet der Schwefel und verwandelt sich in einen pomeranzfarbenen Dampf, der sich an kältere Körper krystallisirt

anlegt. Der Schwefel ist geruchlos, ausser, wenn er gerieben wird; von sehr schwachem, eigenthümlichem Geschmack. Leitet nicht die Elektrizität, wird durch Reiben stark elektrisch. Verbrennt, an der Luft erhitzt, mit blauer, in Sauerstoffgas mit blendender violetter Flamme zu einer unter den gewöhnlichen Umständen gasförmigen, stark riechenden Säure, der schwefligen Säure. — Der Schwefel ist im Wasser unauflöslich.

7) *Selen*. Spröde, nicht harte, leicht zu ritzende und zu pulvernde Substanz von muschligem oder körnigem Bruch. In vertheilter Gestalt dunkelroth, bei zusammenhängender Oberfläche bleigrau, von Metallglanz. Spec. Gew. = 4. 3. In dünnen Lagen mit rubinrother Farbe durchscheinend. Wird in der Wärme weich, bei höherer Temperatur ganz flüssig, bleibt beim Erkalten lange weich und lässt sich in elastische Fäden ziehen. Siedet unter der Glühhitze und verwandelt sich in einen gelben Dampf, der sich in engen Gefässen zu metallisch-glänzenden Tropfen, in weiten zu scharlachrothen Blumen, an der Luft zu einem rothen Nebel verdichtet. Leitet schlecht die Wärme, nicht die Elektrizität, wird dagegen durch Reiben elektrisch. Verbrennt, aber nur bei stärkerem Erhitzen, unter Entstehung eines durchdringenden Rettiggeruchs, an der Luft mit röthlichblauer, in Sauerstoffgas mit unten weisser, oben blaugrüner Flamme, zu Oxyd und Säure. — Das Selen ist im Wasser unauflöslich.

II. Metallische Elemente.

A) *Brennbare Metalle, und zwar solche, welche sich mit dem Sauerstoff der Luft bei gewöhnlicher oder erhöhter Temperatur verbinden, und deren auf diese Weise erhaltene Sauerstoffverbindungen durch blosse Einwirkung der Wärme nicht in Metall und Sauerstoffgas sich zersetzen; unedle Metalle.*

Kalium. Natrium. Lithium. Baryum. Strontium. Calcium. Magnesium. Aluminium. Glycium. Yttrium. Cerium.

Zirconium. Thorium. Titan. Tantal. Wolfram. Molybdän. Chrom. Vanad. Arsenik. Antimon. Tellur. Uran. Wismuth. Zink. Cadmium. Zinn. Blei. Mangan. Eisen. Kobalt. Nickel. Kupfer. Osmium.

B) *Brennbare Metalle, und zwar solche, die nur bei einer gewissen, bestimmten Temperatur brennbar sind, deren Verbindungen mit Sauerstoff aber durch Einwirkung einer höheren Temperatur wieder in Metall und Sauerstoffgas zersetzt werden; den edlen sich anschliessende Metalle.*

Quecksilber. Palladium. Rhodium.

C) *Nicht brennbare Metalle, d. h. solche, welche sich mit dem Sauerstoff der Luft bei keiner Temperatur verbinden; edle Metalle.*

Silber. Gold. Platin. Iridium.

Es würde überflüssig seyn, diese vielen Metalle hier einzeln zu charakterisiren, da sie eine sehr grosse Analogie unter einander zeigen. Einige von ihnen, wie Arsenik, Tellur, reihen sich durch die Aehnlichkeit ihrer chemischen Verhältnisse an gewisse nicht metallische Elemente an. Es mag hinreichen, zu wiederholen, dass Undurchsichtigkeit, eigenthümlicher Glanz, grosse Leitungsfähigkeit für Wärme und Elektrizität, charakteristische Eigenschaften der Metalle sind. Einige sind dehnbar, andere spröde, einige sind leicht schmelzbar oder leicht verdampfbar, andere schwerschmelzbar. Die meisten Metalle sind bedeutend schwerer als Wasser, und man theilt sie in zwei grosse Haufen: in *leichte Metalle* und in *schwere Metalle* ab. Das spec. Gew. der leichten Metalle liegt im Allgemeinen zwischen 0.860 und 5.000, das der schweren zwischen 5.900 und 22.000. — Diese Eintheilung würde an sich keinen Werth haben, da sie durchaus willkürlich ist; sie hat aber wirklich Werth, denn sie gründet sich eigentlich nicht sowohl auf das Verhältniss der specifischen Schwere, welches

man bloß aus dem Grunde berücksichtigt, um die Sache kürzer zu bezeichnen, als vielmehr darauf, dass die leichten Metalle in Verbindung mit Sauerstoff zwei besondere Abtheilungen von Verbindungen, nemlich die *Alkalien* und *Erden* bilden, welche, wie bald ausführlicher gezeigt werden soll, von den Verbindungen, die die schweren Metalle mit Sauerstoff bilden, den sogenannten *eigentlichen Metalloxyden* oder *schweren Metalloxyden* unterschieden werden. Die Alkalien und Erden zeigen sich von den schweren Metalloxyden namentlich darinn verschieden, dass in ihnen der Sauerstoff mit dem Metall viel inniger verbunden ist als in den schweren Metalloxyden, und es ist in manchen Fällen bequem, durch die Worte: „leichtes Metall“ kurz andeuten zu können, dass von einem Metall aus der Abtheilung der Alkalien oder Erden die Rede ist. Wie untergeordnet übrigens das Verhältniß der specifischen Schwere in Beziehung auf das ist, was eigentlich durch die Benennung: „leichtes oder schweres Metall“ bezeichnet werden soll, erhellt schon daraus, dass man das specifische Gewicht mehrerer leichten Metalle noch gar nicht kennt, und dass z. B. das Thorium, dessen Oxyd, die Thorerde, ein spec. Gewicht von 9.402 hat, der Eigenschaften dieses Oxyds wegen zu den leichten Metallen gerechnet wird, ungeachtet es höchst wahrscheinlich viel schwerer ist als viele Metalle, die man zu den schweren zählt.

Das *Wesen der Chemie* besteht nun also darinn, die Verbindungen kennen zu lernen, welche jedes dieser Elemente mit jedem andern, jeder aus zwei oder mehreren Elementen zusammengesetzte Körper mit andern Elementen oder mit andern, aus mehreren Elementen zusammengesetzten Körpern bildet; die Umstände kennen zu lernen, unter welchen alle diese Verbindungen erfolgen, unter welchen die verbundenen Elemente wieder von einander getrennt werden können; kurz alle mögliche gegenseitige Verhältnisse der Elemente, so wie der aus Elementen zusammengesetzten Körper, insofern sie sich auf Verbindung und Trennung beziehen; die Gesetze kennen zu lernen, welchen diese Verbin-

dungen gehorchen; endlich, wenn es möglich wäre, die Ursache, welche diese Verbindungen hervorbringt, d.-h. die Ursache der Affinität selbst aufzufinden, oder sie wenigstens auf andere bekannte Erscheinungen zurückzuführen.

Insofern man bei dem Studium der Chemie gewisse besondere Zwecke im Auge hat, gibt man ihr besondere Namen; so wird in der *technischen Chemie* dasjenige herausgehoben, was für das gemeine Leben, für Künste und Gewerbe vorzüglich wichtig ist; in der *pharmaceutischen Chemie* das, was den Arzt vorzüglich interessirt. In der *analytischen Chemie* werden die Regeln angegeben, nach welchen die in der Natur vorkommenden oder auch die durch Kunst hervorgebrachten zusammengesetzten Körper in ihre Bestandtheile zerlegt werden, mithin diejenigen Verhältnisse der Körper herausgehoben, welche für die Methoden, durch welche die Körper von einander getrennt werden, von besonderer Wichtigkeit sind u. s. f.

Nähere Angabe der Bedingungen, unter welchen eine chemische Verbindung zweier Körper überhaupt möglich wird.

1) Die erste wesentliche Bedingung, unter welcher die Affinität, welche zwischen zwei Körpern statt findet, in Thätigkeit gesetzt wird, unter welcher also eine chemische Verbindung zwischen zwei Körpern möglich wird, ist, wie wir schon gesehen haben, die, dass diese Körper in *unmittelbare Berührung* mit einander gebracht werden; befinden sie sich in einer messbaren, wenn auch noch so geringen Entfernung von einander, so ist eine Verbindung derselben unmöglich.

2) Eine zweite, minder wesentliche Bedingung ist die, dass nicht *beide* Körper fest seyen. *Corpora non agunt nisi fluida*. Diese Bedingung folgt zum Theil aus der ersten; denn bei festen Körpern ist wegen der Unbeweglichkeit der Theile die Berührung nur eine sehr unvollkommene.

In der That sind die Fälle höchst selten, dass zwei feste Körper sich mit einander verbinden.

Uebrigens ist in manchen Fällen schon ein gewisser Grad von Weichheit des einen festen Körpers, womit eine Verschiebbarkeit der Theile desselben gegeben ist, hinreichend, um die Verbindung desselben mit einem andern festen Körper möglich zu machen. — So verbindet sich eine mit Kohlenpulver umgebene Eisenstange, bei längerem Rothglühen, ihrer ganzen Masse nach mit Kohle und wird in Stahl verwandelt; bei dieser Temperatur wird aber das Eisen weich, seine Theile werden gegen einander verschiebbar, und es ist anzunehmen, dass das zunächst mit der Kohle in Berührung befindliche Eisen mit dieser sich verbinde, und sie allmählig an die entfernteren Eisentheile abgebe.

Während aber in der Regel wenigstens der eine der sich mit einander verbindenden Körper flüssig seyn muss, wenn eine Verbindung wirklich erfolgen soll, so folgt keineswegs umgekehrt, dass wenn der eine der beiden Körper flüssig ist, und zwar entweder tropfbar- oder elastisch-flüssig, eine Verbindung auch nothwendig erfolgen müsse; vielmehr sind die Fälle nicht selten, wo die Verbindung entweder gar nicht, oder erst bei höherer oder niederer Temperatur erfolgt, wenn entweder bloß der eine Körper flüssig, oder sogar, wenn beide flüssig sind. — So lässt sich das elastisch-flüssige Chlor mit dem elastisch-flüssigen Sauerstoffgas und mit der festen Kohle direct gar nicht verbinden; Sauerstoffgas und Wasserstoffgas, Sauerstoffgas und Kohle, geschmolzener Schwefel und Eisen, verbinden sich erst bei höheren Temperaturen; in einer Röhre eingeschlossenes tropfbar-flüssiges Chlor und Wasser verbinden sich bei $+ 38^{\circ}$ nicht, sondern bilden zwei mit einander nicht mischbare distincte Flüssigkeiten; erst bei einer niederen Temperatur verbinden sie sich zu einem festen Körper (Chlorhydrat). — Das Sonnenlicht vertritt bisweilen die Stelle der Glühhitze; Chlor und Wasserstoffgas z. B., welche sich in der Glühhitze mit einander verbinden, verbinden sich auch augenblicklich bei Einwirkung des Sonnenlichts unter Explosion. Verschie-

dene feste Körper, besonders feinertheilte Metalle, wie z. B. Platin, ersetzen ebenfalls bisweilen eine höhere Temperatur, indem sie eine Verbindung gasförmiger Körper bei gewöhnlicher oder wenig erhöhter Temperatur bewirken, die sonst nur in der Glühhitze erfolgt. — So verbinden sich, unter ihrem Einfluss, bei gewöhnlicher Temperatur Wasserstoffgas und Sauerstoffgas zu Wasser, Kohlenoxydgas und Sauerstoffgas zu Kohlensäure, Kohlenwasserstoffgas im Maximum der Kohle (ölbildendes Gas) mit Sauerstoffgas zu Kohlensäure und Wasser, jedoch erst bei $+ 300^{\circ}$. — Das Durchschlagen elektrischer Funken bewirkt in einigen Fällen eine Verbindung gasförmiger Körper, die weder durch hohe Temperatur, noch durch Licht oder den Einfluss fester Körper hervorgebracht werden kann; so verbinden sich Sauerstoffgas und Stickgas zu Salpetersäure beim Durchschlagen elektrischer Funken, während bei der gewöhnlichen Temperatur die Verbindung nicht erfolgt und die Salpetersäure in der Glühhitze in Sauerstoffgas und Stickgas zersetzt wird.

Da die Körper in unmittelbare Berührung mit einander gebracht werden müssen, wenn sie sich mit einander verbinden sollen, so versteht es sich gewissermassen von selbst, dass Alles, was diese Berührung vermehrt, auch die Aeusserung der Affinität begünstigen müsse; daher wird sich der pulverisirte feste Körper leichter mit einem andern flüssigen Körper verbinden, als der nicht pulverisirte; daher wird Wärme die Affinität eines festen Körpers unterstützen, insofern sie diesen Körper in einen weichen oder tropfbar-flüssigen Zustand versetzt und dadurch die Berührungspunkte vermehrt, und insofern sie die Cohäsion des festen Körpers vermindert, eine Kraft, die jedenfalls durch die Affinität überwunden werden muss.

Die Theile der elastisch-flüssigen Körper sind im höchsten Grade beweglich, und es fehlt daher nicht an Berührungspunkten, wenn solche Körper mit andern Verbindungen eingehen sollen; ja es findet sogar, wenn diese andern Körper ebenfalls elastisch-flüssig sind, eine völlige gegenseitige Durchdringung, selbst unter den ungünstigsten Um-

ständen statt und zwar bei völligem Mangel an Affinität. — Wenn man zwei Flaschen, von denen die eine mit Wasserstoffgas, die andere mit dem 22 mal schwereren kohlen-sauren Gas gefüllt ist, durch eine Röhre so mit einander luftdicht verbindet, dass die Flasche mit Wasserstoffgas oben, die mit kohlen-saurem Gas unten sich befindet, so findet man, dass nach einigen Wochen, während welcher Zeit die Flaschen weder einer Erschütterung noch einer Temperatur-Veränderung ausgesetzt waren, beide Flaschen eine relativ gleich grosse Menge von kohlen-saurem Gas und von Wasserstoffgas enthalten, ungeachtet diese beiden Gasarten keine chemische Verbindung mit einander einzugehen vermögen. Bei den mechanisch gemengten Gasarten lassen sich daher die heterogenen Theile durch die Sinne nicht unterscheiden. Ein Maass Stickgas bildet mit 1 Maass Sauerstoffgas 2 Maasse Salpetergas, aber durch ein blosses Mengen von Stickgas und Sauerstoffgas erhält man kein Salpetergas. Eine Flasche, die mit einem Gemenge von 1 Maass Stickgas und 1 Maass Sauerstoffgas gefüllt ist, enthält dieselbe Menge von Sauerstoffgas und Stickgas, wie eine gleich grosse mit Salpetergas gefüllte Flasche; die Gase beider Flaschen sind vollkommen durchsichtig, farblos, die specifischen Schwere beider sind die gleichen, und dennoch unterscheidet sich das Gas der ersten Flasche als ein blosses mechanisches Gemenge sehr wesentlich von dem Gas der zweiten Flasche als einer chemischen Verbindung. Das Gas der ersten Flasche verändert sich in Berührung mit der Luft nicht; das der zweiten Flasche dagegen bildet an der Luft rothe Dämpfe, indem sich das Salpetergas mit dem Sauerstoff der Luft zu salpetriger Säure verbindet; Phosphor verbrennt in dem Gas der ersten Flasche bei der gewöhnlichen oder doch bei wenig erhöhter Temperatur langsam, ohne bedeutende Licht- und Wärme-Entwicklung zu phosphoriger Säure, während er im Salpetergas bei dieser Temperatur nicht brennt, und sogar, wenn er in schwachbrennendem Zustand hineingebracht wird, darinn erlischt, weil es ihm nicht so leicht wird, die Affinität, durch welche der Stickstoff und Sauerstoff in dem Salpetergas verbunden sind, zu überwinden und sich den Sauerstoff des letzteren anzueignen u. s. f.

Wir haben an dem eben angeführten Beispiel gesehen,

dass Körper, die selbst eine ziemlich bedeutende Verwandtschaft zu einander haben, im gasförmigen Zustand sich gegenseitig durchdringen können, ohne desswegen eine chemische Verbindung mit einander einzugehen. Die starke Repulsion, welche die einzelnen Theile gasförmiger Körper gegen einander ausüben, legt sehr oft der chemischen Verbindung ein unübersteigliches Hinderniss in den Weg; man sucht daher in solchen Fällen durch Erkältung und verstärkten äussern Druck das Band zu schwächen, welches zwischen dem Körper und dem Wärmestoff im gasförmigen Zustand besteht. So lässt sich z. B. kohlensaures Gas in der Kälte und bei verstärktem Druck in viel grösserer Menge mit Wasser verbinden, als bei gewöhnlicher Temperatur und Druck, und im leeren Raum entweicht alles Gas. Eine merkwürdige, noch nicht genügend erklärte Anomalie zeigt der Phosphor in seinem Verhalten zu dem Sauerstoffgas. Der Phosphor verbindet sich mit dem Sauerstoff des reinen Sauerstoffgases bei der gewöhnlichen Temperatur nicht; erst bei $+ 27^{\circ}$ erfolgt diese Verbindung unter schwacher Wärme- und Licht-Entwicklung, welche letztere nur im Dunkeln bemerkbar ist. Wird dagegen Sauerstoffgas durch verminderten äusseren Druck verdünnt, womit offenbar eine Verminderung der Berührungspunkte des Sauerstoffgases mit dem Phosphor gegeben ist, so erfolgt die Verbindung schon bei der gewöhnlichen Temperatur, die desswegen auch in der atmosphärischen Luft, in welcher die Verdünnung des Sauerstoffgases durch das beigemengte Stickgas bewirkt wird, bei der gewöhnlichen Temperatur vor sich geht.

Einige gasförmige Körper verbinden sich mit gasförmigen oder festen erst bei höherer Temperatur, ohne dass gerade durch diese erhöhte Temperatur die Cohäsion des festen Körpers vermindert und dadurch ein von der Affinität zu überwindendes Hinderniss weggeräumt würde; so das Sauerstoffgas mit dem Wasserstoffgas und mit der auch bei hoher Temperatur ganz starren Kohle. Durch die Hitze wird vielmehr die Repulsion der Gase und dadurch eine der Affinität entgegenwirkende Kraft verstärkt. Aber es ist hiebei zu erwägen, dass

die Affinität zwischen Sauerstoff und Wasserstoff und zwischen Sauerstoff und Kohle, die bei der gewöhnlichen Temperatur zu schlafen scheint, erst durch höhere Temperatur erweckt wird und dann mit einer solchen Energie auftritt, dass es ihr nicht schwer wird, die durch diese höhere Temperatur verstärkten entgegenwirkenden Kräfte zu überwinden. Besonders aber wird die Verbindung eines gasförmigen Körpers mit einem gasförmigen oder festen sehr oft dadurch möglich gemacht, dass man den gasförmigen Körper in dem Augenblick, in welchem er aus einer festen oder tropfbarflüssigen Verbindung sich zu entwickeln und Gasform anzunehmen bereit ist, in seinem *status nascens*, wie man dieses auszudrücken pflegt, mit dem Körper, mit welchem er sich verbinden soll, sey dieser nun ein gasförmiger, tropfbarflüssiger oder fester, in Berührung treten lässt. Häufig wird dann die, selbst unter diesen günstigen Umständen oft schwache Affinität noch unterstützt durch die Gegenwart eines dritten Körpers, welcher zu der Verbindung, die entstehen soll, Affinität hat. — Wir werden später eine Menge Fälle von Verbindungen kennen lernen, welche auf die angeführte Weise hervorgebracht werden können, und welche, wenn die sich verbindenden Körper nur wenig Affinität zu einander haben, wegen des Hindernisses, das die Repulsion der gasförmigen Körper dieser schwachen Affinität in den Weg legt, direct nicht entstehen können. Ich will hier nur einige Beispiele anführen. — Das Chlor hat zu dem Stickstoff sehr wenig Affinität und eine Verbindung von Chlor und Stickstoff kann direct nicht hervorgebracht werden. Lässt man aber Chlorgas auf ein im Wasser gelöstes Ammoniaksalz (eine Verbindung, welche aus Ammoniak, das aus Stickstoff und Wasserstoff besteht, und aus einer Säure zusammengesetzt ist,) einwirken, so verbindet sich ein Theil Chlor mit dem Wasserstoff des Ammoniaks zu Chlorwasserstoffsäure, welche frei wird, und der Stickstoff dieses Ammoniaks tritt in seinem *status nascens* mit einem andern Theil Chlor zu Chlorstickstoff in Verbindung, welcher, als ein ölartiger Körper, in der Flüssigkeit zu Boden sinkt. Hier wird

die Bildung des Chlorstickstoffs nicht einmal durch die Gegenwart eines Körpers begünstigt, zu welchem derselbe Affinität hat. Da das Chlor zu dem Stickstoff nur sehr wenig Affinität hat, so wird das Band zwischen Chlor und Stickstoff durch verschiedene Veranlassungen, wie durch Temperaturerhöhung, durch Körper, die zum Chlor Affinität haben u. s. f., leicht zerrissen; entweder nehmen beide Körper, oder der Stickstoff allein, plötzlich Gasform, gewöhnlich unter äusserst heftiger Explosion an. — Der Stickstoff hat zu dem Sauerstoff eine nicht bedeutende Affinität, und diese Körper lassen sich, wenn beide gasförmig sind, weder bei gewöhnlicher noch bei erhöhter Temperatur mit einander verbinden. Werden aber tropfbar-flüssige oder feste stickstoffhaltige Verbindungen (thierische Substanzen), welche bei einer freiwilligen Zersetzung Stickgas entwickeln würden, dem Sauerstoffgas oder der atmosphärischen Luft dargeboten, so tritt der Stickstoff in seinem *status nascens* mit dem Sauerstoff zu Salpetersäure zusammen, wenn zugleich eine stärkere Salzbasis (Kalk) gegenwärtig ist, welche durch ihre Affinität zu der zu bildenden Salpetersäure, die Bildung dieser Säure begünstigt.

Einfache Stoffe (Elemente) zeigen in der Regel *nur zu einfachen*, nicht auch zu zusammengesetzten Stoffen Affinität; zusammengesetzte Stoffe zeigen die stärkste Affinität zu andern zusammengesetzten Stoffen, welche *auf derselben Stufe der Zusammengesetztheit* sich befinden, wiewohl sie sich auch bisweilen mit zusammengesetzten Stoffen, welche auf einer höheren oder niederen Stufe der Zusammengesetztheit stehen, verbinden können. — So können sich namentlich die Metalle mit den Säuren und Salzbasen, welches zusammengesetzte Körper sind, nicht verbinden, sie zeigen nur zu andern einfachen Stoffen Affinität; die Säuren und Salzbasen aber, welche auf der gleichen Stufe der Zusammengesetztheit stehen, zeigen sehr grosse Affinität zu einander; ebenso zeigen die aus Säuren und Salzbasen zusammengesetzten Salze oft noch eine bedeutende Affinität zu einander, indem sie sich zu Doppelsalzen verbinden. Das Wasser bildet mit Stoffen, die auf der gleichen Stufe der Zusammengesetztheit stehen, d. h. die, wie es

selbst, aus 2 Elementen bestehen, im Allgemeinen die innigsten Verbindungen; weniger innige Verbindungen bildet es mit Stoffen, die um eine oder zwei Stufen höher zusammengesetzt sind. So bildet es mit Kali eine sehr innige Verbindung, die durch Glühhitze nicht zersetzt wird; mit schwefelsaurem Natron, so wie mit wasserfreiem Alaun (einer Verbindung von schwefelsaurem Kali und schwefelsaurer Alaunerde), eine viel losere Verbindung, die schon durch mässiges Erhitzen wieder getrennt wird. Wir werden später wasserhaltende Zusammensetzungen kennen lernen, welche eine Portion Wasser mit geringerer, eine andere mit grösserer Kraft verbunden enthalten. — Die Fälle, in welchen ein einfacher Stoff mit einem zusammengesetzten sich verbindet, sind höchst selten; so verbindet sich Chlor und Brom mit Wasser, Chlor mit Kohlenoxydgas, Kohlenstickstoff (Cyan) mit den meisten einfachen Stoffen. Die Verbindungen des Chlors und Broms mit Wasser stehen in der That als Verbindungen einfacher Körper mit einem zusammengesetzten sehr isolirt da; nicht so die Verbindungen des Chlors mit Kohlenoxydgas und des Cyans mit einfachen Stoffen. Das Chlorkohlenoxydgas ist nemlich eine dem kohlen-sauren Gas, welches mehr Sauerstoff als das Kohlenoxydgas enthält, ähnliche Verbindung, in welcher das dem Sauerstoff analoge Chlor einen Theil des Sauerstoffs der Kohlensäure gleichsam vertritt, und das Cyan erscheint in jeder Beziehung, wie wir später ausführlicher sehen werden, als ein dem Chlor und den dem Chlor verwandten Elementen analoger Körper, welcher in allen seinen Verbindungen gleichsam als Element auftritt. — Da sich, wie wir bald sehen werden, die Elemente in der Regel in mehr als Einem Verhältniss mit einander verbinden können, z. B. a mit b und a mit 2 b u. s. f., so kann man, insofern das zweite b sich mit a + b verbindet (Sauerstoff mit Kohlenoxydgas zu kohlen-saurem Gas) allerdings sagen, dass ein Element (a) sich mit einem zusammengesetzten Körper (a + b) verbinde; aber die Thatsache bleibt demungeachtet, sehr wenige Ausnahmen abgerechnet, stehen, dass sich ein Element nicht mit einem, aus zwei von ihm verschiedenen Elementen zusammengesetzten, Stoff d. h. dass

sich das Element a nicht mit der aus den Elementen b und c bestehenden Verbindung b c verbinden kann.

Wenn sich zwei oder mehrere Stoffe chemisch mit einander verbinden, ohne dass dabei eine vorher bestandene chemische Verbindung aufgehoben wird, so hat man die Kraft, welche die Verbindung bewirkt, *affinitas compositionis* genannt; z. B. Schwefelsäure, Alaunerde, Kali und Wasser, welche sich zu krystallisirtem Alaun verbinden. — Lässt sich mit einem Körper a ein Körper b verbinden, nicht aber ein Körper c, und wird dieser Körper c mit a dadurch verbindbar, dass man ihn zuvor mit b verbindet, so nennt man dieses *Affinitas approprians* (aneignende, vermittelnde Verwandtschaft); Alaunerde z. B., welche sich nicht mit Wasser verbinden lässt, wird dadurch mit Wasser verbindbar, dass man dieses zuvor mit Schwefelsäure verbindet. — Ist weder b noch c, jedes einzeln für sich, dagegen die Verbindung b c mit a verbindbar, so nannte man dieses *affinitas producta*; Kohlenstoff und Stickstoff sind für sich nicht mit Kalium verbindbar; dagegen verbindet sich der Kohlenstickstoff (Cyan) mit Kalium zu Cyankalium; ebenso verbinden sich Kohlenstoff und Sauerstoff für sich nicht mit Ammoniak, wohl aber, nachdem sie sich vorher mit einander zu Kohlensäure verbunden haben.

Die Benennung: *Wahlverwandtschaft*, *Attractio electiva*, *affinitas electiva* bezieht sich auf die Trennung verbundener Körper durch die Affinitäten neu hinzukommender Körper. Man unterscheidet in dieser Beziehung die *affinitas electiva simplex*, *duplex* und *multiplex*; *einfache*, *doppelte* und *mehrfache Wahlverwandtschaft*.

Wenn die Verbindung a b durch den Körper c so zerlegt wird, dass entweder a c oder b c entsteht und im ersteren Fall b, im letzteren a in Freiheit gesetzt wird, oder dass, wenn c in hinreichender Menge vorhanden ist, a c und b c zugleich entstehen, so nennt man dieses *einfache*

Wahlverwandtschaft. Es ist hiebei gleichgültig, ob einfache Stoffe (Elemente) oder zusammengesetzte mit einander in Conflict treten, wenn nur diese letzteren bei dieser gegenseitigen Einwirkung nicht zersetzt werden. — So wird Schwefel-Quecksilber durch Eisen in Schwefeleisen und in Quecksilber, kohlen-saurer Kalk durch Schwefelsäure in schwefelsauren Kalk und Kohlensäure, Schwefelblei durch Chlor in Chlorblei und Chlorschwefel zersetzt.

Wenn zwei binäre Verbindungen ihre Bestandtheile gegenseitig austauschen, so nennt man dieses *doppelte Wahlverwandtschaft*, wobei es wiederum gleichgültig ist, ob diese binären Verbindungen aus einer Verbindung von Elementen oder von bereits zusammengesetzten Körpern hervorgegangen sind, wenn nur diese letzteren bei der gegenseitigen Einwirkung nicht selbst zersetzt werden, und daher gleichsam als Elemente betrachtet werden können. — So wird Chlorquecksilber und Schwefelantimon in Chlorantimon und Schwefelquecksilber, schwefelsaures Kali durch salpetersauren Baryt in schwefelsauren Baryt und salpetersaures Kali zersetzt. —

Wenn bei mehr als 5 Stoffen, die mit einander in Conflict treten, immer je 2 Stoffe sich mit einander verbinden und auf diese Weise mehr als zwei Verbindungen entstehen, so wird dieser übrigens selten vorkommende Fall, durch die Benennung: *mehrfache Wahlverwandtschaft* bezeichnet. — So zersetzt sich essigsäures Bleioxyd (das Bleioxyd besteht aus Blei und Sauerstoff) durch schwefelwasserstoffsaures Kali in essigsäures Kali, Schwefelblei und Wasser.

Sämmtliche Erscheinungen der einfachen, doppelten u. s. f. Wahlverwandtschaft hat man ehemals durch die Annahme einer *verschiedenen Grösse der Affinität* zu erklären gesucht. So nahm man z. B. an, dass wenn a b durch c zersetzt und a c und b entsteht, (einfache Wahlverwandtschaft) dieses desswegen geschehe, weil a zu c eine grössere Affinität als zu b habe; ebenso, dass wenn a b durch c d in a c und b d zersetzt wird, (doppelte Wahlverwandtschaft)

diese Zersetzung desswegen erfolge, weil die Summe der Affinitäten von a zu c und von b zu d grösser sey als die Summe der Affinitäten von a zu b und von c zu d u. s. w. Wir werden später sehen, dass dieser Schluss unrichtig ist, und dass diese Erscheinungen in der Regel von ganz andern Umständen, als von einer verschiedenen Grösse der Affinität, abhängen.

Verbindungen eines jeden einzelnen Elements mit den übrigen Elementen, nebst Angabe der Darstellung der Elemente.

Von allen Elementen ist der Sauerstoff das verbreitetste; er findet sich in freiem Zustand in der atmosphärischen Luft, alle Lebenserscheinungen sind durch seine Gegenwart in der Luft bedingt; er bildet den Hauptbestandtheil des Wassers, er findet sich in allen organischen Verbindungen, und auch in der starren Erdrinde, so weit wir sie kennen, ist er der verbreitetste Bestandtheil; Gründe genug, die uns bestimmen müssen, dem Sauerstoff vor allen andern Elementen die erste Stelle anzuweisen. Wirklich ist es auch der Sauerstoff, der mit den andern Elementen die mannigfaltigsten Verbindungen eingeht, der ganzen Klassen von Verbindungen gewisse gemeinschaftliche Charaktere aufdrückt. Wir wollen daher zuerst die Natur der Verbindungen betrachten, welche der Sauerstoff sowohl mit den nicht metallischen als mit den metallischen Elementen eingeht.

Verbindungen des Sauerstoffs mit andern Elementen.

Wir haben schon gesehen, dass die grosse Mehrzahl der Elemente brennbar ist, d. h. dass die meisten Elemente sich mit dem Sauerstoff des Sauerstoffgases oder der atmosphärischen Luft *direct* verbinden lassen. Wir werden bald sehen, dass auch die übrigen Elemente, welche nicht vermögen, sich *direct* mit dem Sauerstoff des Sauerstoffgases zu verbinden, d. h. welche nicht brennbar sind, dennoch auf Umwegen mit dem Sauerstoff verbunden werden können. Betrachten wir nun die Natur der zusammengesetzten Körper, welche durch eine solche *directe* oder mehr *indirecte* Verbindung des Sauerstoffs mit andern Elementen entstehen, so stellen sich als die zwei wichtigsten Klassen von Verbindungen diejenigen heraus, die man mit dem Namen *Säuren* und *salzfähige Basen* (Salzbasen) bezeichnet.

Diese beiden Klassen von Verbindungen stehen in einem Gegensatz zu einander, der sich auf die Weise kund gibt, dass wenn sich eine Säure mit einer salzfähigen Basis verbindet, die Eigenschaften, der Säure sowohl als der Basis, sich mehr oder weniger vollkommen in der Verbindung aufgehoben zeigen.

Ob durch die Verbindung des Sauerstoffs mit einem andern Element eine Säure oder eine Salzbasis entstehe, hängt hauptsächlich von der eigenthümlichen Natur dieses Elements, zum Theil jedoch auch von der *bestimmten Menge* des Sauerstoffs ab, mit welcher sich dieses Element verbindet. Es ist in dieser Beziehung bemerkenswerth, dass der Sauerstoff mit den nicht-metallischen Elementen nur entschiedene Säuren und keine einzige entschiedene Salzbasis, überhaupt wenige andere, als saure Verbindungen bildet, wäh-

während er mit den metallischen Elementen vorzugsweise Salzbasen und weit weniger Säuren bildet. Mangan, Chrom und einige andere Metalle bilden mit einer gewissen Menge von Sauerstoff Salzbasen, mit einer grösseren Menge Sauerstoff, Säuren.

Die *allgemeinen Charaktere* der Säuren sind folgende: Sie sind im Wasser gewöhnlich mehr oder weniger auflöslich, bestehen bisweilen nur unter Vermittlung des Wassers, zeigen häufig einen sauren Geschmack, und sind oft wirklich ätzend; verändern Pflanzenfarben häufig, namentlich färben sie blaues Lacmus roth, und zwar verändern sie die Pflanzenfarben auf eine den Salzbasen entgegengesetzte Art, so dass das durch eine Säure geröthete Lacmus durch eine Salzbasis wieder blau wird.

Mit allen *nicht - metallischen* Elementen, mit Ausnahme des Wasserstoffs bildet der Sauerstoff Säuren. Eine Verbindung des Sauerstoffs mit Fluor hat man noch gar nicht hervorbringen können.

Die Anzahl der *metallischen* Sauerstoffsäuren ist beschränkter. Beispiele: Arseniksäure, Chromsäure, Mangansäure.

In den meisten Fällen bildet der Sauerstoff, indem er sich in verschiedenen quantitativen Verhältnissen mit einem und demselben Element verbindet, zwei, drei, und noch mehr Säuren; in einigen Fällen, wie schon bemerkt, eine Salzbasis und eine Säure: es ist daher nöthig, diese verschiedenen Säuren durch eine passende Nomenklatur zu unterscheiden. — Wenn ein Element mit Sauerstoff nur eine einzige Säure bildet (sey es nun, dass es mit Sauerstoff nur eine einzige Verbindung überhaupt, oder mehrere bilde, von denen aber nur eine die Natur einer Säure hat), so bezeichnet man diese Säure auf die Weise, dass man hinter den Wortlaut des Elements oder auch des zusammengesetzten Körpers, aus welchem die Säure gewöhnlich dargestellt wird, das Wort: „Säure“ setzt. — Das Bor oder Boron z. B. bildet

mit Sauerstoff nur eine einzige Verbindung, die saurer Natur ist, und daher Borsäure oder Boronsäure, oder auch, weil man sie aus dem Borax (borsauren Natron) gewöhnlich darstellt, Boraxsäure genannt wird.

Bildet ein Element mit Sauerstoff zwei verschiedene Säuren, so bezeichnet man diejenige, welche die grössere Sauerstoffmenge enthält, auf die angegebene Weise, diejenige aber, welche die geringere Sauerstoffmenge enthält, auf die Art, dass man den Wortlaut des Elements oder des zusammengesetzten Körpers, aus welchem die Säure gewöhnlich dargestellt wird, in „ig“ oder auch wohl in „icht“ flectirt, und den so flectirten Wortlaut dem Wort „Säure“ voransetzt. — So bezeichnen Salpetersäure, Arsensäure die Verbindungen des Stickstoffs und Arsens mit der grösseren, salpetrige oder salpetrichte Säure, *) arsenige oder arsenichte Säure die Verbindungen dieser Elemente mit der geringeren Menge von Sauerstoff.

Bisweilen aber trat der Fall ein, dass diejenige saure Verbindung eines Elements mit Sauerstoff, welche die geringere Sauerstoffmenge enthält, früher entdeckt wurde, als die, welche die grössere Sauerstoffmenge enthält; man hatte die erstere Säure zu einer Zeit, als man die Existenz der zweiten nicht ahnete, nach dem Princip bezeichnet, nach welchem man diejenigen Säuren zu bezeichnen pflegt, welche unter den sauren Verbindungen eines Elements mit Sauerstoff die grösste Sauerstoffmenge enthalten, weil nach demselben Princip auch die *einzige* saure Verbindung eines Elements mit Sauerstoff bezeichnet wird. Ohne eine Verwirrung hervorzubringen, hätte man den schon längst recipirten Namen nicht mehr ändern können und sah sich daher genöthigt, die

*) Die Salpetersäure könnte auch „Stickstoffsäure“ genannt werden; anstatt „salpetrige Säure“ müsste man dann aber „stickstoffige Säure“ sagen, was gegen den Wohlklang anstossen würde.

neu entdeckte Säure mit grösserem Sauerstoffgehalt auf eine andere Weise zu bezeichnen. — Dieses war z. B. bei den sauren Verbindungen des Chlors mit Sauerstoff der Fall; man kannte lange blos *eine* solche Säure, die man daher Chlorsäure nannte; nachdem die Säure entdeckt war, welche das Chlor mit einer grösseren Sauerstoffmenge bildet als die ist, welche die Chlorsäure enthält, hätte man diese letztere Säure Chlorsäure, und die frühere Chlorsäure, chlorige Säure nennen müssen. Um aber Verwirrung zu vermeiden, liess man den Namen Chlorsäure der alten Säure, und schuf für die neue Säure einen Namen, der andeuten sollte, dass sie mehr Sauerstoff, als die Chlorsäure, enthalte; man schlug die Benennungen: oxydirte Chlorsäure, Oxychlorsäure, Ueberchlorsäure vor: die Benennung „Ueberchlorsäure“ dürfte die passendste seyn.

Es ist noch nicht sehr lange her, dass man nicht mehr, als höchstens zwei saure Verbindungen eines Elements mit Sauerstoff kannte und daher mit der angeführten Bezeichnungsweise dieser Säuren ausreichte. Neuere Untersuchungen aber haben bewiesen, dass einige Elemente mit Sauerstoff mehr als zwei, sogar vier saure Verbindungen zu bilden vermögen, und man hat alle die neuen Säuren, welche bis jetzt entdeckt worden sind, durch das Wort „unter,“ welches man den früher bekannten Säuren vorsetzte, bezeichnen können, wie ich dieses an einem Beispiele zeigen will. — Von den sauren Verbindungen des Schwefels mit Sauerstoff hatte man früher nur die Schwefelsäure und die schweflige Säure gekannt; später wurden zwei neue Säuren des Schwefels entdeckt, von denen die eine weniger Sauerstoff als die Schwefelsäure, aber mehr als die schweflige Säure, die andere weniger Sauerstoff als selbst die schweflige Säure enthielt; erstere nannte man daher *Unterschwefelsäure*, letztere *unterschweflige Säure*. Würde noch eine Säure des Schwefels entdeckt werden, welche mehr Sauerstoff als die Schwefelsäure enthielte, so müsste man diese *Uberschwefelsäure* nennen, und man hätte dann folgende Reihe der Säuren des Schwefels, welche mit derjenigen anfängt, welche die grösste Sauerstoffmenge enthält: Uberschwefelsäure,

Schwefelsäure, Unterschwefelsäure, schweflige Säure, unterschweiflige Säure. Sollte man aber dereinst zwei Säuren des Schwefels entdecken, welche mehr Sauerstoff als die Schwefelsäure enthielten, und noch eine zweite Säure, ausser der unterschweifligen, welche weniger Sauerstoff als die schweflige Säure enthielte, so würde man allerdings bei der Benennung dieser Säuren in einige Verlegenheit kommen. — Ich werde später zeigen, wie man dadurch, dass durch die Benennung selbst, die Zusammensetzung einer Säure, d. h. das bestimmte Verhältniss der Menge des Sauerstoffs zu der Menge des brennbaren Radicals ausgedrückt würde, alle möglichen sauren Verbindungen eines Radicals mit Sauerstoff, auf eine ganz bestimmte, durchaus unzweideutige Weise bezeichnen könnte: aber solche Benennungen würden theils die saure Natur einer solchen Verbindung nicht ausdrücken, theils würden sie allzu schleppend ausfallen.

Ich habe bemerkt, dass der Sauerstoff mit den nicht-metallischen Elementen nur entschiedene Säuren und keine einzige entschiedene Salzbasis, überhaupt wenige andere, als saure Verbindungen bildet. Es entstehen daher, bei dem Verbrennen dieser Elemente in der Luft, wobei sich dieselben mit dem Sauerstoff der Luft verbinden, Säuren. Wenn nun aber ein Element mit Sauerstoff mehrere Säuren zu bilden vermag, so wird es theils von dem mehr oder weniger beschränkten Zutritt der Luft, theils von der mehr oder weniger erhöhten Temperatur, bei welcher die Verbindung des Elements mit dem Sauerstoff der Luft vor sich geht, theils davon, ob eine Säure bei der durch das Brennen hervorgerufenen hohen Temperatur ohne Zersetzung bestehen kann oder nicht, abhängen, welche besondere Art von Säure beim Brennen des brennbaren Elements an der Luft erzeugt wird. — So entsteht bei dem Verbrennen des Kohlenstoffs, des Bors und des nicht geglühten Siliciums in der Luft, Kohlensäure, Borsäure und Kieselsäure (Kieselerde), als die einzigen Säuren, welche

diese Elemente mit dem Sauerstoff zu bilden vermögen; *) bei dem Brennen des Phosphors in der Luft bildet sich, wenn dieses bei gewöhnlicher Temperatur, oder bei erhöhter Temperatur, aber beschränktem Luftzutritt, erfolgt, phosphorige Säure, wenn aber das Brennen bei höherer Temperatur und unbeschränktem Luftzutritt statt findet, Phosphorsäure; bei dem Brennen des Schwefels und Selens an der Luft und in reinem Sauerstoffgas dagegen erzeugen sich, auch bei ganz freiem Zutritt der Luft oder des Sauerstoffgases, schweflige und selenige Säure, weil die Schwefel- und Selen-Säure bei der hohen Temperatur, welche durch das Brennen erzeugt wird, in schweflige und selenige Säure und Sauerstoffgas zersetzt würden. **) Bei dem Brennen des Wasserstoffgases bildet sich das indifferente Wasser, welches, wie wir später sehen werden, bald die Rolle einer Säure, bald die einer Salzbasis spielt.

Von den Säuren, welche gewisse brennbare metallische Elemente mit Sauerstoff bilden, können einige gleichfalls durch das Brennen des Metalls an der Luft erzeugt werden, wenn nemlich die darzustellende Säure bei der Temperatur, welche das Brennen erzeugt, nicht zersetzt wird. — So bildet sich z. B. beim Erhitzen des Tantals, Wolframs, Molybdäns, Arseniks an der Luft: Tantalsäure, Wolframsäure, Molybdänsäure, arsenige Säure; Arseniksäure kann auf diesem Wege

*) Die Oxalsäure ist zwar ebenfalls eine saure Verbindung des Kohlenstoffs mit Sauerstoff, die weniger Sauerstoff als die Kohlensäure enthält; diese Säure kann aber bloß in Verbindung mit Wasser oder andern oxydirten Körpern existiren, mithin bei dem Brennen der Kohle in der Luft nie gebildet werden.

**) Die schweflige Säure (vergl. S. 20.) kann allerdings insofern ein *verbrannter Körper* genannt werden, als der Schwefel durch sein Brennen in der Luft unmittelbar nur zu dieser Säure oxydirt werden kann. Tritt dann aber diese Säure, in Wasser gelöst oder mit Wasserdampf gemengt, mit der Luft bei gewöhnlicher Temperatur in Berührung, so verwandelt sie sich allmählig, indem sie eine weitere Menge von Sauerstoff aus der Luft aufnimmt, in Schwefelsäure.

nicht hervorgebracht werden, weil diese Säure durch höhere Temperatur in arsenige Säure und Sauerstoffgas zersetzt wird; eben so kann die Chromsäure, die einzige saure Verbindung des Chroms mit Sauerstoff, durch Erhitzen des Chroms an der Luft nicht gebildet werden, weil diese Säure in ihrem isolirten Zustand schon bei sehr wenig erhöhter Temperatur in Chromoxydul und Sauerstoffgas zersetzt wird. — Dass die nicht brennbaren Elemente, wie Chlor, Brom, Jod u. s. f. durch Erhitzen an der Luft nicht in Säuren verwandelt werden können, versteht sich von selbst.

Wenn nun aber gleich mehrere der Säuren, welche die nicht-metallischen sowohl als die metallischen brennbaren Elemente mit dem Sauerstoff bilden, durch das Brennen dieser Elemente an der Luft erhalten werden können, so werden doch nur wenige derselben wirklich auf diese Art dargestellt, da man sie in der Regel durch andere Methoden, die wir später kennen lernen werden, weit bequemer erhalten kann. — So werden die Borsäure, die Kieselsäure, die Titansäure und Tantal säure nie durch Verbrennen ihrer brennbaren Elemente in der Luft dargestellt, weil keines dieser Elemente in reinem Zustand in der Natur angetroffen und ihre Darstellung mit grossen Schwierigkeiten verknüpft ist, dagegen alle diese Säuren fertig gebildet, zum Theil sogar ganz rein, (wie die Kieselsäure als Bergkrystall) in der Natur vorkommen. — Die Kohle und der Schwefel kommen theils in nicht verbundenem (freiem) Zustand in der Natur vor, theils lassen sie sich sehr leicht aus gewissen Verbindungen, in denen sie einen Bestandtheil ausmachen, darstellen, und das Selen ist zwar bis jetzt nur in Verbindung mit andern Körpern aufgefunden worden, lässt sich aber leicht von diesen trennen; daher werden auch bisweilen die Kohlensäure, die schweflige und selenige Säure durch Verbrennen der Kohle, des Schwefels und Selens in der Luft dargestellt. Da jedoch die Kohlensäure so häufig fertig gebildet, namentlich in Verbindung mit Kalk (in den Kalksteinen, den Marmorarten, der Kreide) in der Natur vorkommt, so werden diese Körper häufiger, als das Verbrennen der Kohle in der Luft, zur Darstellung der Kohlensäure benützt; selbst die schweflige Säure wird gewöhnlich

auf andere Weise, als durch Verbrennen des Schwefels dargestellt, und wenn sie durch Verbrennen des Schwefels wirklich dargestellt wird, so geschieht es in der Regel nicht um ihrer selbst willen, sondern um den Schwefel mittelbar in eine weit wichtigere Säure des Schwefels, in Schwefelsäure, zu verwandeln. — Auch das Brennen des Phosphors in der Luft wird sehr selten benützt, um entweder phosphorige Säure oder Phosphorsäure darzustellen. Die Phosphorsäure kommt in der Natur fertig gebildet vor, aber an Basen, namentlich an Kalk gebunden in den Knochen; sie lässt sich zwar aus dieser Verbindung durch die stärkere Schwefelsäure, die sich mit dem Kalk verbindet und die Phosphorsäure frei macht, leicht ausscheiden, aber es ist schwierig, sie auf diese Weise ganz rein zu erhalten. Man wendet hierzu den Phosphor selbst an, den man aus einer unreinen Phosphorsäure leicht rein erhält; aber das Brennen des Phosphors in der Luft dürfte nicht in freier Luft statt finden, weil es eigentlich der zuvor in Dampf verwandelte Phosphor ist, der brennt, und die gebildete Phosphorsäure daher, wenn sie gleich ziemlich feuerbeständig ist, in der Luft sich diffundiren würde und nicht wohl aufgesammelt werden könnte. Man wendet daher andere Mittel, die wir später kennen lernen werden, an, um aus Phosphor reine Phosphorsäure darzustellen. Da jedoch die Phosphorsäure, sobald bei ihrer Darstellung Wasser oder ein wasserhaltiger Körper im Spiel war, nicht eine blosse Verbindung von Phosphor und Sauerstoff, sondern vielmehr eine innige Verbindung von wasserfreier Phosphorsäure mit Wasser ist, welche das Wasser in der Glühhitze nicht verliert, so kann, wenn man die Eigenschaften der *wasserfreien* Phosphorsäure studiren will, diese nicht anders als durch Verbrennen des Phosphors in trockener Luft oder in trockenem Sauerstoffgas, bei ungehindertem Zutritt dieser Gase zu dem brennenden Phosphor, erhalten werden. Diese wasserfreie Säure hat übrigens blos ein wissenschaftliches, kein praktisches Interesse. Dasselbe ist bei der phosphorigen Säure der Fall, welche in *wasserfreiem* Zustand nur durch das Verbrennen des Phosphors in trockener Luft, bei beschränktem Zutritt derselben, erhalten werden kann. Die wasserhaltende phosphorige Säure lässt sich durch langsames Verbrennen des Phosphors in feuchter Luft nicht rein darstellen, son-

dem ist dann immer mit Phosphorsäure gemengt, und verwandelt sich bei längerer Berührung mit der Luft zuletzt ganz in Phosphorsäure. Man stellt die phosphorige Säure bisweilen auf die angeführte Weise dar, um den Phosphor mittelbar in reine Phosphorsäure zu verwandeln, weil die phosphorige Säure durch ein anderes Mittel, das wir später kennen lernen werden, nemlich durch Salpetersäure, leichter und schneller als der Phosphor selbst, in Phosphorsäure verwandelt wird. — Die unterphosphorige Säure kann durch Verbrennen des Phosphors in der Luft nicht hervorgebracht werden.

Die Säuren zeigen im Allgemeinen sehr schwache, gewöhnlich kaum bemerkbare Verwandtschaften zu einander selbst, und wenn sie sich auch miteinander verbinden, so werden doch durch die Verbindung ihre sauren Eigenschaften, — saurer Geschmack, Reaction auf Pflanzenfarben — nicht aufgehoben; dagegen äussern sie zu den salzfähigen Basen in der Regel sehr starke Verwandtschaften.

Die *salzfähigen Basen* sind im Allgemeinen durch ihren Gegensatz gegen die Säuren charakterisirt, vermöge dessen sie sich mit den Säuren vorzugsweise verbinden und durch diese Verbindung die Eigenschaften derselben mehr oder weniger vollkommen aufheben. *Alle Salzbasen sind Verbindungen eines metallischen Elements mit Sauerstoff*, mit Ausnahme jedoch des Ammoniaks, welches aus Wasserstoff und Stickstoff besteht, und der aus Sauerstoff, Wasserstoff, Kohlenstoff und meistens auch Stickstoff bestehenden Salzbasen, z. B. Chinin, Strychnin u. s. f., welche die organische Natur allein zu erzeugen vermag. Hier ist zunächst blos von den binär zusammengesetzten Salzbasen die Rede, welche durch die blosse Affinität, ohne Mitwirkung der Lebenskraft, aus ihren Elementen, Metall und Sauerstoff, oder Wasserstoff und Stickstoff, zusammengesetzt werden können.

Man hat die grosse Klasse der salzfähigen Basen in drei Abtheilungen gebracht: 1) *Alkalien*, 2) *Erden*, 3) *eigentliche Metalloxyde* (*schwere Metalloxyde*).

1) Die *Alkalien* (ehemals *Laugensalze* genannt) sind

vorzüglich durch ihre *Auflöslichkeit im Wasser*, so wie durch ihren laugenhaften urinösen Geschmack charakterisirt. Sie wirken mehr oder weniger ätzend auf thierische Theile. Den Alkalien kommt wegen ihrer Auflöslichkeit im Wasser, fast ausschliessend unter den Salzbasen die Eigenschaft zu, verschiedene Pflanzenfarben auf eine den Säuren entgegengesetzte Weise zu verändern, namentlich blauen Veilchensaft grün, gelbes Curcuma bräunlichgelb, durch eine Säure geröthetes Lacmus blau zu färben. Die Alkalien haben zu den Säuren unter allen Salzbasen die grösste Verwandtschaft, sie heben die Eigenschaften derselben am vollständigsten auf; ihre Verbindungen mit Säuren werden durch Hitze entweder gar nicht oder doch schwieriger zersetzt, als die Verbindungen der übrigen Salzbasen mit denselben Säuren.

In den Alkalien ist der Sauerstoff mit dem Metall durch eine bedeutende Affinität verbunden, und erst im Jahre 1807 gelang es Davy, sie in Metall und Sauerstoff zu zerlegen. Bis dahin hatte man sie zum Theil als Elemente betrachtet, wenn gleich die Analogien, welche sie mit den eigentlichen Metalloxyden zeigen, häufig Vermuthungen über ihre zusammengesetzte Natur veranlasst hatten. — Die grosse Affinität zwischen Metall und Sauerstoff ist jedoch nicht die einzige Ursache, warum die Metalle der Alkalien so lange unentdeckt blieben, denn einige von ihnen lassen sich durch Glühen des Alkalis mit Kohle, d. h. auf dieselbe Weise, wie die gewöhnlichen Metalle aus ihren Oxyden darstellen. Aber gerade diese Alkali-Metalle sind flüchtig und zugleich höchst brennbar und konnten daher, so lange die Alkalien mit Kohle in einem nicht verschlossenen Apparat, (z. B. in einem Tiegel) oder auch in einem Destillationsapparat, aber bei nicht vollkommen abgehaltenem Zutritt der Luft geglüht wurden, unmöglich erhalten werden.

Einige Chemiker bringen die Abtheilung der Alkalien in zwei Unterabtheilungen: a) *eigentliche Alkalien*, b) *alkalische Erden*. Die schon angeführten allgemeinen Charaktere kommen beiden Abtheilungen gemeinschaftlich zu; die alka-

lischen Erden bilden mit Kohlensäure im Wasser unauflösliche Verbindungen, die erst durch einen Ueberschuss dieser Säure auflöslich werden, mit fetten Substanzen im Wasser unauflösliche Seifen: beides im Gegensatz zu den eigentlichen Alkalien, die mit Kohlensäure so wie mit fetten Substanzen bloß im Wasser auflösliche Verbindungen bilden.

Die Metalle, welche in Verbindung mit Sauerstoff die eigentlichen Alkalien bilden, sind: *Kalium*, *Natrium*, *Lithium*. Zu diesen eigentlichen Alkalien wird noch das aus Wasserstoff und Stickstoff bestehende *Ammoniak* gezählt. Die Metalle, welche in Verbindung mit Sauerstoff die alkalischen Erden bilden, sind: *Baryum*, *Strontium*, *Calcium*, *Magnesium*.

2) *Erden* nennt man diejenigen Salzbasen, welche im Wasser *unauflöslich* sind, keinen Geschmack und Geruch besitzen, sehr schwer schmelzbar, sehr feuerbeständig (nicht verdampfbar) sind, auf Pflanzenfarben keine Wirkung zeigen. Ihr specif. Gewicht ist immer kleiner als 5 (das Gewicht des Wassers = 1 gesetzt). — Eine Ausnahme bildet jedoch die Thorerde, deren specif. Gewicht grösser als 9 ist. — Die Erden haben zu den Säuren eine viel geringere Verwandtschaft als die Alkalien, sie heben die Eigenschaften der Säuren durch ihre Verbindung mit denselben weniger vollständig auf, als die Alkalien; ihre Verbindungen mit Säuren werden, wenn die Säure nicht selbst feuerbeständig ist, durch Glühhitze zersetzt.

Die Verbindung des Sauerstoffs mit dem Metall ist in den Erden eine sehr innige, daher die Darstellung der Erdmetalle im Allgemeinen selbst mit noch grösseren Schwierigkeiten verbunden ist, als die der Alkalimetalle.

Die Metalle, welche in Verbindung mit Sauerstoff die Erden bilden, sind: *Aluminium*, *Glycium*, *Yttrium*, *Cerium* (?), *Zirconium*, *Thorium*.

3) Die *eigentlichen Metalloxyde*, auch *schwere Metall-*

oxyde genannt, im Gegensatz zu den *leichten Metalloxyden* (Alkalien und Erden), sind häufig gefärbt, ihr spec. Gew. ist oft grösser als 5, sie sind meistens feuerbeständig, zum Theil jedoch verflüchtigbar, selten zeigen sie Geruch, zuweilen einen metallischen Geschmack, die meisten sind in Wasser unauflöslich, sie reagiren selten auf Pflanzenfarben, doch scheint in vielen Fällen dieser Mangel an Reaction bloss von ihrer Unauflöslichkeit im Wasser herzurühren, da z. B. eine gewisse lösliche Verbindung von Bleioxyd, Zinnoxid mit Säuren, welche einen Ueberschuss von Oxyd enthält, wie ein Alkali reagirt. Einige werden durch bloss erhöhte Temperatur in Metall und Sauerstoffgas zerlegt. Auch sie zeigen, wie die Erden, zu den Säuren eine geringere Verwandtschaft als die Alkalien, und heben die Eigenschaften derselben weniger vollständig auf. — Die Verwandtschaft des Metalls zum Sauerstoff ist bei den eigentlichen Metalloxyden im Allgemeinen viel geringer als bei den Alkalien und Erden. — Alle Metalle, welche sich mit Sauerstoff weder zu Alkalien noch zu Erden verbinden, bilden mit demselben die eigentlichen Metalloxyde.

Die Verschiedenheiten, worauf sich die Abtheilung der Salzbasen, welche, mit Ausnahme des Ammoniaks und der organischen Salzbasen, sämmtlich aus einer Verbindung eines Metalls mit Sauerstoff bestehen, gründet, sind nicht so gross, dass nicht Uebergänge von der einen in die andere Abtheilung stattfinden. Alkalien und Erden sind durch Farblosigkeit ausgezeichnet; ihre Verbindungen mit ungefärbten Säuren sind daher auch farblos, während die eigentlichen Metalloxyde sehr häufig gefärbt sind und daher auch mit Säuren gewöhnlich gefärbte Verbindungen bilden; doch gibt es auch ungefärbte eigentliche Metalloxyde (Zinnoxid), die mit Säuren ungefärbte Salze bilden; es gibt sogar viele gefärbte Metalloxyde, welche demungeachtet mit Säuren farblose Salze bilden (Quecksilberoxyde, Bleioxyd).

Die Alkalien sind durch ihre Auflöslichkeit im Wasser, durch ihren laugenhaften Geschmack, starke Reaction auf Pflanzenfarben, gegenüber den Erden und eigentlichen Metalloxyden hinreichend charakterisirt; von den Erden unterscheiden sie sich noch dadurch, dass sich das Metall aus ihnen leichter in isolirtem Zustand darstellen lässt. Die Bittererde macht den Uebergang von den Alkalien zu den Erden: sie löst sich im Wasser noch auf, jedoch in sehr geringer Menge, die Auflösung reagirt alkalisch, aber sehr schwach; ihre Verwandtschaft zu den Säuren ist zwar nicht so gross wie die der Alkalien, aber doch bedeutender als die der Erden; ihr Metall ist aber, wie die Metalle der Erden, sehr schwierig in isolirtem Zustand darstellbar.

Die Verschiedenheiten zwischen Erden und eigentlichen Metalloxyden sind noch geringer, als die zwischen Alkalien einerseits, und Erden und eigentlichen Metalloxyden anderseits. Das Wesentliche, worauf die Unterscheidung beider beruht, ist die *verschieden grosse Verwandtschaft der metallischen Radicale zu dem Sauerstoff*. Aus den *eigentlichen Metalloxyden* lässt sich durch die gewöhnlichen Mittel, namentlich durch *Glühen mit Kohle*, welche mit dem Sauerstoff des Oxyds eine gasförmige Verbindung eingeht, das Metall isolirt erhalten, während bei den Erden, auf welche die Kohle allein, auch bei der höchsten Temperatur keine Einwirkung zeigt, dieses nicht der Fall ist. Ein farbloses, im Wasser unauflösliches Metalloxyd, wenn es durch Glühen mit Kohle ein Metall gibt, wird man daher ein *eigentliches Metalloxyd*, im entgegengesetzten Fall aber eine Erde nennen.

So wie wir gesehen haben, dass ein und dasselbe Element, wenn es sich mit verschiedenen Mengen von Sauerstoff verbindet, verschiedene Säuren bildet, so kann auch ein und dasselbe Element mit verschiedenen Mengen von Sauerstoff verschiedene Salzbasen bilden. Dieser Fall kommt jedoch nur allein bei den Metallen der eigentlichen (schwe-

ren) Metalloxyde und zwar bei weitem nicht bei allen vor; die Metalle der Erden bilden, so viel bis jetzt bekannt ist, überhaupt nur eine einzige Verbindung mit Sauerstoff, die zugleich Salzbasis (Erde) ist; von den Metallen der Alkalien ist es zwar bekannt, dass sie sich mit dem Sauerstoff in der Regel in mehr als Einem Verhältniss verbinden können, aber nur eine einzige dieser Verbindungen ist Salzbasis, d. h. fähig, sich mit Säuren zu verbinden. Bei den Metallen der eigentlichen Metalloxyde kommt der Fall nicht selten vor (Eisen, Quecksilber), dass das Metall mit verschiedenen Mengen Sauerstoff verbunden, verschiedene Salzbasen liefert, häufig aber auch ist nur eine einzige von den mehreren Verbindungen Salzbasis (Blei), und bisweilen sind eine oder einige dieser Verbindungen Salzbasen, eine oder einige andere eine Säure (Chrom, Mangan).

Den Process, durch welchen einem mit Sauerstoff verbundenen Element, der Sauerstoff entzogen und das Element in isolirtem Zustand dargestellt wird, nennt man *Reductions-Process*, *Reduction*. Gewöhnlich gebraucht man jedoch diesen Ausdruck blos für die Verbindungen der Metalle mit Sauerstoff, die Metalloxyde, welche dadurch, dass ihnen der Sauerstoff entzogen wird, in den metallischen Zustand, aus welchem sie, z. B. durch Brennen an der Luft, in den oxydirten Zustand übergegangen waren, zurückgeführt (reducirt) werden.

Die Verbindungen der Sauerstoffsäuren mit den Salzbasen werden *Salze* genannt. (Ehemals nannte man, sehr unpassend, die Verbindungen der Alkalien mit Säuren, *Neutralsalze*, die der Erden mit Säuren, *Mittelsalze*, und die der eigentlichen Metalloxyde mit Säuren, *Metallsalze*.)

Es könnte dem Bisherigen nach scheinen, als ob der Begriff von Säure und von salzfähiger Basis ein absoluter wäre, d. h. als ob eine Säure unter allen Umständen immer Säure, eine Basis immer Basis wäre. Dieses ist jedoch nicht der Fall; vielmehr sind diese Begriffe blos correlative Begrif-

fe, d. h. ich kann eine solche Verbindung Säure oder Salzbasis nennen bloß in Beziehung auf eine andere Salzbasis oder Säure. Ausgezeichnete, mit starken Verwandtschaften begabte Säuren sind allerdings immer Säuren, d. h. sie verbinden sich entweder gar nicht mit andern ausgezeichneten Säuren, sondern lassen sich etwa bloß mit denselben mischen, insofern z. B. beide im Wasser aufgelöst und so mit einander vermischt werden können; oder wenn sie auch eine chemische Verbindung mit einander eingehen, so findet dabei keine Aufhebung (Neutralisation) der sauren Eigenschaften statt, sondern eine solche Verbindung verdient viel mehr den Namen einer *Doppelsäure* als den eines Salzes; dasselbe ist bei ausgezeichneten Salzbasen der Fall. Bei schwächeren Säuren tritt aber oft der Fall ein, dass sie sowohl mit entschiedenen Basen als mit entschiedenen Säuren salzartige Verbindungen eingehen; in den ersteren Verbindungen spielen sie die Rolle einer Säure, in den letzteren die einer Basis; dieses ist z. B. der Fall bei dem Telluroxyd und andern. — Der Wasserstoff ist (mit Ausnahme des Fluors) das einzige nicht metallische Element, mit welchem der Sauerstoff keine Säure, sondern eine höchst indifferente Verbindung, das Wasser, bildet. Aber gerade dieser Indifferentismus des Wassers scheint die Ursache zu seyn, warum es ebensowohl mit Säuren als mit Basen zwar innige chemische Verbindungen eingeht, aber die sauren und basischen Eigenschaften durch seine Verbindung nicht nur nicht aufhebt, sondern sie im Gegentheil erst recht in Wirksamkeit treten lässt. — So verbindet sich das Wasser mit der wasserfreien Schwefelsäure, einer der entschiedensten, stärksten Säuren, zu dem sogenannten Vitriolöl, und diese Verbindung zeigt, wie wir später sehen werden, in Absicht auf Zusammensetzung mit den schwefelsauren Salzen eine höchst merkwürdige Analogie; so verbindet sich aber das Wasser auch mit den kräftigsten Salzbasen, z. B. dem Kali, und selbst durch die stärkste Glühhitze wird es aus dieser Verbindung nicht ausgetrieben. Aber weder die Schwefelsäure noch das Kali verlieren

durch diese Verbindung mit Wasser ihre sauren und basischen Eigenschaften, vielmehr treten diese dadurch erst recht ausgezeichnet hervor.

Wir werden später sehen, dass wenn die Verbindung einer entschiedenen Säure mit einer entschiedenen Salzbasis durch die Einwirkung des elektrischen Fluidums zersetzt wird, die Säure an dem Metalldraht sich ansammelt, welcher die positive Elektricität, die Basis dagegen an demjenigen, welcher die negative Elektricität zuführt. Da es nun ein allgemeines Gesetz der Elektricität ist, dass Körper, welche mit entgegengesetzten Elektricitäten begabt sind, einander anziehen, während mit gleichnamigen Elektricitäten begabte Körper einander abstossen, so schliesst man, dass die Säure bei diesem Zersetzungs-Versuch negative, die Basis dagegen positive Elektricität annehme. *In jeder salzartigen Verbindung wird man daher denjenigen Bestandtheil die Säure nennen, welcher in Beziehung auf den andern elektronegativ ist, d. h., welcher, wenn die Verbindung durch die Einwirkung der Elektricität zersetzt wird, am positiven Pol zum Vorschein kommt; denjenigen Bestandtheil aber die Basis, welcher in Beziehung auf den andern elektropositiv ist, d. h., welcher am negativen Pol sich ansammelt.* Hieraus ergibt sich nun von selbst, dass der Begriff von Säure und Salzbasis kein absoluter seyn kann; denn ein Körper wird aus seiner Verbindung mit einem andern am positiven, aus seiner Verbindung mit einem dritten Körper aber am negativen Pol ausgeschieden werden können, und er wird im ersteren Fall in Beziehung auf den andern Körper eine Säure, im zweiten eine Salzbasis genannt werden müssen.

Wir haben bis jetzt die wichtigsten Formen von Verbindungen betrachtet, welche der Sauerstoff durch seine Verbindung mit andern Elementen bildet, die Säuren und die Salzbasen. Diese Formen von Verbindungen sind besonders

desswegen so wichtig, weil die Individuen einer jeden dieser beiden Abtheilungen selbst noch die grösste Neigung besitzen, sich mit den Individuen der andern zu den sogenannten *Salzen* zu verbinden.

Es gibt nun noch andere Verbindungen des Sauerstoffs mit Elementen, die man weder Säuren noch Salzbasen nennen kann, insofern sie sich nicht mit Salzbasen und auch nicht mit Säuren verbinden, und überhaupt kaum noch eine Neigung zeigen, Verbindungen mit andern Körpern einzugehen. Diese Verbindungen werden *Suboxyde* und *Superoxyde* (Hyperoxyde) genannt. — Eine Verbindung eines Elements mit Sauerstoff wird im Allgemeinen, d. h. wenn die Natur der Verbindung nicht näher bezeichnet werden soll, ein *oxydirter* Körper, ein *Oxyd* genannt, weil Oxygen Sauerstoff bedeutet. Hat die Verbindung die Natur einer Säure, so wird sie Säure genannt, und ich habe bereits gezeigt, auf welche Weise die *verschiedenen* Säuren, welche ein Element durch seine Verbindung mit verschiedenen Mengen von Sauerstoff bilden kann, von einander unterschieden werden. Hat aber die Verbindung eines Elements mit Sauerstoff die Natur einer Salzbasis, so wird sie *Oxyd* genannt. Das Wort Oxyd bezeichnet zwar eine Sauerstoffverbindung überhaupt, wird jedoch nur selten in dieser allgemeinen, sondern gewöhnlich in einer beschränkteren Bedeutung, zur Bezeichnung derjenigen Sauerstoffverbindungen, welche Salzbasen sind, gebraucht. Das Wort Oxyd bezeichnet also in der Regel entweder ein Alkali, oder eine Erde, oder ein eigentliches Metalloxyd. Bildet ein Metall mit Sauerstoff zwei Verbindungen, die beide Salzbasen sind, so bezeichnet man mit dem Namen *Oxydul* diejenige, welche bei gleicher Menge von Metall weniger, mit dem Namen von *Oxyd* diejenige, welche mehr Sauerstoff enthält. Wenn, was jedoch höchst selten ist, ein Metall mit Sauerstoff mehr als zwei Salzbasen bildet, so gebraucht man andere Benennungen, die wir hier übergehen. —

Die

Die Benennung: Oxyd, oder Oxydul und Oxyd, wird gewöhnlich nur bei den basischen Verbindungen der *schweren* Metalle mit Sauerstoff, d. h. bei den *schweren Metalloxyden* gebraucht; die basischen Verbindungen der *leichten* Metalle, d. h. der Alkali- und Erd-Metalle, werden auf eine andere Weise bezeichnet. — So sagt man: Zinkoxyd, Bleioxyd, Eisenoxydul, Eisenoxyd, Quecksilberoxydul, Quecksilberoxyd u. s. f., wenn man die eine oder die zwei basischen Verbindungen eines schweren Metalls mit Sauerstoff bezeichnen will; bei der Bezeichnung der einen basischen Verbindung eines Alkalimetalls mit Sauerstoff aber, wird das Wort Oxyd nicht leicht gebraucht und man sagt gewöhnlich statt Kaliumoxyd: Kali, statt Natriumoxyd: Natron, statt Lithiumoxyd: Lithon, statt Baryumoxyd: Baryt, statt Strontiumoxyd: Strontian, statt Calciumoxyd: Kalk. *) Ebenso gebraucht man zur Bezeichnung der einen basischen Verbindung eines Erdmetalls mit Sauerstoff das Wort „Erde“ statt des Worts „Oxyd“, und sagt daher gewöhnlich statt Magnesiumoxyd: Bittererde oder Magnesia, statt Aluminiumoxyd: Alaunerde oder Thonerde, statt Berylliumoxyd oder Glyciumoxyd: Beryllerde oder Glycinerde, statt Yttriumoxyd: Yttererde, statt Zirconiumoxyd: Zirconerde, statt Thoriumoxyd: Thorerde.

Suboxyd nennt man die Verbindung eines Elements mit Sauerstoff, welche weder mit Säuren noch mit Salzbasen sich verbindet und noch mehr Sauerstoff aufnehmen muss, um entweder Säure oder Salzbasis zu werden. — So nennt man das Kohlenoxydgas ein Suboxyd der Kohle, weil es weder mit Säuren noch mit Salzbasen sich verbindet, aber durch Aufnahme von mehr Sauerstoff zu einer Säure (Kohlensäure) wird.**)

*) Bei der Benennung der sogenannten alkalischen Erden wird bisweilen auch noch das Wort „Erde“ zugesetzt; so sagt man statt Baryt, Strontian, Kalk: *Baryterde*, *Strontianerde*, *Kalkerde*.

**) Das Suboxyd der Kohle (Kohlenoxydgas) zeigt sich darin von den übrigen Suboxyden auf eine merkwürdige Weise verschieden, dass es nicht bloß durch Aufnahme von mehr

Wird metallisches Blei an der Luft geschmolzen, so überzieht es sich mit einer grauen Haut und verwandelt sich, wenn die Oberfläche beständig erneuert wird, in ein gelbgraues Pulver. Dieses hat weder die Natur einer Säure noch die einer Salzbasis, insofern es sich als Ganzes weder mit Salzbasen noch mit Säuren verbindet: man nennt es ein Suboxyd des Bleis. Verbindet man aber dieses gelbgraue Pulver mit noch mehr Sauerstoff, indem man es durch schwaches Glühen an der Luft in ein gelbes Pulver verwandelt, so vereinigt es sich als Ganzes mit Säuren, es ist mithin Salzbasis geworden. Bringt man jenes gelbgraue Pulver in Berührung mit Säuren, welche das metallische Blei nicht aufzulösen vermögen, so bildet sich eine Verbindung von Bleioxyd mit Säure, ein Bleioxydsalz, und es scheidet sich metallisches Blei aus. Hier wird also ein Theil des Suboxyds zersetzt in metallisches Blei und in Sauerstoff, der aber nicht gasförmig frei wird, sondern sich auf einen andern Theil Suboxyd wirft und diesen in Bleioxyd verwandelt, welches sich nun mit der Säure verbindet. — Die Existenz der metallischen Suboxyde ist übrigens noch nicht gehörig erwiesen, insofern sie vielleicht als Gemenge von Oxyd und Metall betrachtet werden dürften.

Die Suboxyde verbinden sich nicht nur nicht mit Säuren oder Basen, sondern gehen überhaupt nicht leicht Verbindungen ein. — Das Kohlenstoffsuboxyd (Kohlenoxydgas) je-

Sauerstoff, sondern auch durch *Verlust eines Theils seines Sauerstoffs* zu Säure wird. Die Honigsteinsäure nemlich, eine Säure, die freilich bis jetzt weder aus dem Kohlenoxydgas, noch überhaupt künstlich dargestellt werden konnte, besteht bloß aus Kohle und Sauerstoff und enthält weniger Sauerstoff als das Kohlenoxydgas, während das kohlen-saure Gas mehr Sauerstoff als das Kohlenoxydgas enthält. In Beziehung auf die Honigsteinsäure könnte man daher das Kohlenoxydgas ein Superoxyd nennen, und mit dieser Benennung würde der Umstand nicht im Widerspruch stehen, dass es auch durch Aufnahme von mehr Sauerstoff in Säure (Kohlensäure) verwandelt wird, da dieses auch bei andern Superoxyden, z. B. Mangansuperoxyd, der Fall ist.

doch verbindet sich mit dem dem Sauerstoff analogen Chlor zu einem Körper, den man eine Säure nennen könnte, in welcher ein Theil Sauerstoff durch Chlor ersetzt würde. Die Suboxyde solcher Elemente, welche mit Sauerstoff keine Salzbasen, sondern blos Säuren bilden, also namentlich die Suboxyde der nicht metallischen Elemente, werden gewöhnlich schlechtweg Oxyde genannt, weil dadurch keine Verwechslung entstehen kann, insofern kein einziges nicht metallisches Element mit Sauerstoff eine Salzbasis bildet. Bildet ein solches Element mit Sauerstoff zwei verschiedene Suboxyde, so unterscheidet man sie ebenfalls durch die Benennung: „Oxydul oder Oxyd.“ So sagt man statt Kohlensuboxyd, Stickstoffsulfoxydul oder Stickstoffsulfoxyd u. s. f. gewöhnlich: Kohlenoxyd, Stickstoffoxydul, Stickstoffoxyd, wobei das Wort Oxydul diejenige Verbindung bezeichnet, welche die geringere Sauerstoffmenge enthält.

Superoxyde nennt man diejenigen Verbindungen der Elemente mit Sauerstoff, die weder Säuren noch Salzbasen sind, und die Sauerstoff verlieren müssen, um Salzbasis zu werden. Einige, wie z. B. das Mangansuperoxyd, werden durch Aufnahme von noch mehr Sauerstoff zu Säuren. Alle werden durch höhere Temperatur in Oxyd und Sauerstoffgas zersetzt. Bringt man ein solches Superoxyd mit einer *Sauerstoffsäure* in Berührung, so tritt der überschüssige Sauerstoff entweder mit dem Wasser der Säure in Verbindung und es entsteht Wasserstoffsuperoxyd (Baryumsuperoxyd), oder dieser Sauerstoff wird — und das ist bei weitem der häufigste Fall — als Sauerstoffgas frei (Mangansuperoxyd). Das gebildete Oxyd verbindet sich in beiden Fällen mit der Säure zu einem Salz. — Ist die Säure eine *Wasserstoffsäure* (von welchen Säuren später die Rede seyn wird), so wird der überschüssige Sauerstoff des Superoxyds nicht als Gas frei, sondern verbindet sich entweder ebenfalls mit dem Wasser zu einem Superoxyd (Baryumsuperoxyd), oder, was der gewöhnlichste Fall ist, mit dem Wasserstoff der Wasserstoffsäure zu Wasser (Mangansuperoxyd), wodurch das Radical der Wasserstoffsäure in Freiheit gesetzt wird.

Bildet ein Metall mit Sauerstoff zwei Superoxyde, so kann man sie durch die Benennung: *Superoxydul* und *Superoxyd* oder auch durch die Farbe unterscheiden. — Das rothe Bleisuperoxyd z. B. enthält weniger Sauerstoff als das braune; ersteres kann daher Superoxydul, letzteres Superoxyd des Bleis genannt werden.

Die Superoxyde gehen nicht nur mit Säuren und Salzbasen keine Verbindungen ein, sondern sie zeigen überhaupt keine Neigung, sich mit andern Körpern zu verbinden. Nur mit dem indifferenten Wasser bilden sie zum Theil eine Verbindung (Mangansuperoxyd).

Wir haben (S. 52 - 54.) gesehen, wie durch das Brennen der brennbaren nicht-metallischen, so wie einiger von den brennbaren metallischen Elementen an der Luft, Säuren hervorgebracht werden, wie sogar in einem Falle (beim Phosphor) unter veränderten Umständen zwei verschiedene Säuren auf diese Weise entstehen können. — Auf gleiche Weise nun lassen sich durch das Erhitzen der meisten Metalle an der Luft theils Salzbasen, theils Suboxyde, theils Superoxyde hervorbringen, und es werden wirklich mehrere Salzbasen, so wie einige Superoxyde und metallische Suboxyde, welche letztere jedoch wenig gekannt und jedenfalls von geringem Interesse sind, auf diesem Wege dargestellt. Und so wie wir gesehen haben, dass der Phosphor, je nach dem Grad der Temperatur, bei welcher er sich mit dem Sauerstoff der Luft verbindet, bald phosphorige Säure, bald Phosphorsäure bildet, so kann bisweilen ein und dasselbe Metall, je nachdem die Temperatur mehr oder weniger erhöht ist, je nachdem es längere oder kürzere Zeit an der Luft erhitzt wird, in Oxydul oder Oxyd verwandelt werden; ja es fehlt nicht an Fällen, wo ein Metall zu Suboxyd, Oxyd und Superoxyd auf diese Weise sich oxydiren kann. — So verbrennt das Eisen, an der Luft erhitzt, zwar nicht zu reinem Oxydul, aber doch zu einer Verbindung von Oxydul mit Oxyd (zu sogenanntem Hammerschlag); wird aber metallisches Ei-

sen oder das aus demselben entstandene Oxyd-Oxydul *längere Zeit* an der Luft gegliiht, so verwandelt es sich in Oxyd.*) Das Blei bietet ein Beispiel eines Metalls dar, welches durch Erhitzen an der Luft in Suboxyd, Oxyd und Superoxyd verwandelt werden kann. Die graue Haut, mit welcher sich metallisches Blei überzieht, welches an der Luft *nicht bis zum Schmelzen* erhitzt wird, hält man für ein Suboxyd; sie könnte aber auch ein Gemenge von Metall und Oxyd seyn. Erhitzt man das Blei an der Luft *sehr stark, bis zum Verdampfen*, so verbrennt es mit weissem Licht zu gelbem Bleioxyd, der einzigen Salzbasis des Bleis. Erhitzt man endlich dieses gelbe Bleioxyd länge-

*) Auf das Brennen des Eisens in der Luft gründet sich das Feuerschlagen mit Zunder, Stahl und Stein. — Durch das heftige Anschlagen des Stahls (der Stahl ist nichts anderes, als ein mit wenig Kohle verbundenes Eisen, das durch diesen Gehalt an Kohle die Eigenschaft erhält, eine ausserordentliche Härte anzunehmen, wenn man es in glühendem Zustand rasch, z. B. durch Eintauchen in Wasser, abkühlt) an einen andern gleichfalls sehr harten und zugleich scharfkantigen Körper, z. B. Feuerstein, Quarz, Stücke von ächtem Steingut u. s. f. werden kleine Theilchen vom Stahl abgerieben, welche durch die durch das Reiben erzeugte Wärme so stark erhitzt werden, dass sie an der Luft sich entzünden, lebhaft verbrennen und die durch ihre Verbindung mit dem Sauerstoff der Luft erzeugte Hitze dem Zunder mittheilen, einer Materie von organischem Ursprung, die wegen ihrer grossen Lockerheit zwar leicht Feuer fängt, aber nicht mit Lebhaftigkeit verbrennt und nicht fähig ist, einen schwieriger entzündbaren Körper zu entzünden, wohl aber den leicht entzündbaren Schwefel zu entzünden vermag, dessen Flamme dann dünne Holzsplitter u. s. f. in lebhafte Entzündung versetzt. — Werden zwei Feuersteine an einander geschlagen, so zeigt sich zwar auch eine Lichtentwicklung, die aber von keiner oder wenigstens von einer geringen Wärmeentwicklung begleitet und jedenfalls nicht mit einem Verbrennungsprocess verbunden ist. Eine solche mit geringer oder gar keiner Wärmeentwicklung verbundene Lichtentwicklung wird *Phosphorescenz* genannt.

re Zeit an der Luft, *aber nur bis zum Dunkelrothglühen*, so nimmt es noch mehr Sauerstoff auf und verwandelt sich in ein rothes Superoxyd (Bleisuperoxydul, Mennige).

So wie aber durch das Brennen der säurenbildenden Elemente an der Luft in der Regel nur eine Art von Säure, (Schwefel, Selen, Arsenik) und bisweilen nicht einmal diese (Chrom), gebildet werden kann, schon aus dem Grunde, weil die eine mögliche Säure oder die übrigen Säuren, welche gewisse Elemente mit Sauerstoff zu bilden vermögen, bei der zu dem Brennen erforderlichen Temperatur ohne Zersetzung nicht bestehen können, so können auch mehrere Salzbasen und Superoxyde schon desswegen durch Erhitzen des Metalls an der Luft nicht gebildet werden, weil sie durch die zur Einleitung der Verbrennung erforderliche Temperatur zersetzt würden. — Dieses scheint der Grund zu seyn, warum z. B. Quecksilberoxydul durch Erhitzen an der Luft nie gebildet wird, sondern das Quecksilber sogleich in Oxyd sich verwandelt; warum das, schon durch gelindes Erhitzen in Sauerstoffgas und Mennige zersetzbare, braune Bleisuperoxyd nie auf diesem Wege entstehen kann.

Untersuchen wir nun, wie sich die Individuen der oben aufgestellten Gruppen von Metallen, d. h. der Alkalimetalle, der Erdmetalle und der schweren Metalle zu dem Sauerstoff der Luft verhalten, wenn sie an der Luft mehr oder weniger stark erhitzt werden, so finden wir Folgendes:

1) Sämmtliche Alkali - Metalle verbrennen, wenn sie an der Luft erhitzt werden, zu Salzbasen, den Alkalien. — Einige, wie Kalium, Natrium, Baryum verbrennen, wenn die Temperatur nicht zu sehr erhöht wird, zu Superoxyden, die aber alle durch höhere Temperatur in Sauerstoffgas und Alkali zersetzt werden.

2) Sämmtliche Erdmetalle verbrennen gleichfalls, an der Luft erhitzt, zu Salzbasen, den Erden. So viel man bis

jetzt weiss, bilden überhaupt diese Metalle mit Sauerstoff nur ein einziges Oxyd.

3) Von den schweren Metallen lassen sich einige an der Luft bei keiner Temperatur oxydiren, — die sogenannten edlen Metalle, Silber, Gold, Platin; — andere blos bei einer bestimmten Temperatur, die gebildeten Oxyde werden aber durch höhere Temperatur wieder in Sauerstoffgas und Metall zersetzt — die an die edlen sich anschliessenden Metalle, Quecksilber, Palladium, Rhodium, Iridium; — die übrigen schweren Metalle — die unedlen Metalle — werden, mehr oder weniger stark an der Luft erhitzt, sämmtlich entweder zu Suboxyd, oder zu Oxyd, oder zu Superoxyd, oder zu Säure oxydirt, und die gebildeten Oxyde werden *für sich*, d. h. ohne Zusatz eines andern Körpers, der sich entweder mit dem Sauerstoff (wie verschiedene brennbare Körper, Kohlenstoff, Wasserstoff u. s. f.) oder mit dem Metall (wie namentlich Chlor) verbinden kann, *durch blosse Temperaturerhöhung* nicht in Metall und Sauerstoffgas zersetzt.

Da die Alkali- und Erdmetalle immer in Verbindung mit Sauerstoff, als Alkalien und Erden, zwar, wegen ihrer bedeutenden Verwandtschaft zu den Säuren, nie isolirt, sondern in Verbindung mit verschiedenen Säuren, wie Kieselsäure, Schwefelsäure, Kohlensäure, Phosphorsäure u. s. f., oder auch in Verbindung mit Chlor, wie z. B. Chlornatrium (Kochsalz), in der Natur vorkommen und die Darstellung des Metalls aus dem Oxyd oder der Chlorverbindung mit grossen Schwierigkeiten verknüpft ist, so werden die Oxyde derselben in der Regel nie durch Brennen der Metalle an der Luft dargestellt. — Die meisten Alkalien haben eine so grosse Affinität zum Wasser, dass sie, sobald Wasser bei ihrer Ausscheidung ins Spiel kommt, nur in Verbindung mit Wasser erhalten werden, welches durch höhere Temperatur nicht entfernt werden kann. Da nun bei der Darstellung der meisten

derselben, wenn sie ganz frei von fremden Beimischungen erhalten werden sollen, Wasser nothwendig ins Spiel kommt, so erhält man nicht das ganz isolirte Alkali, sondern seine Verbindung mit Wasser. Will man daher z. B. die Eigenschaften des reinen wasserfreien Kalis kennen lernen, so kann dieses nur auf die Weise erhalten werden, dass das Wasser bei seiner Darstellung gänzlich ausgeschlossen wird, dass man also z. B. das Metall (Kalium) in trockener Luft oder Sauerstoffgas verbrennt. Ein solches wasserfreies Kali wird jedoch nie angewendet, indem ein Wassergehalt bei dem Gebrauch, den man von dem Kali macht, nie hinderlich ist, und die Sache hat also ein bloß wissenschaftliches Interesse. — Auch mehrere von den schweren Metallen kommen theils nicht in metallischem Zustand in der Natur vor, theils sind sie so schwierig in diesem Zustand zu erhalten, dass man ihre Oxyde nie durch Brennen des Metalls in der Luft darstellt, wie namentlich die Oxyde des Titans, Tantals, Chroms, Urans, Ceriums, Mangans. Andere schwere Metalle kommen theils als Metalle in der Natur vor, theils lassen sie sich sehr leicht aus ihren Verbindungen in metallischem Zustand erhalten; die Oxyde solcher Metalle, seyen es nun Suboxyde, Salzbasen, Säuren oder Superoxyde, werden daher auch sehr häufig durch Verbrennen der Metalle an der Luft dargestellt. — So wird namentlich die arsenige Säure aus metallischem Arsenik, das aus seiner Verbindung mit andern Elementen verflüchtigt wird, und sich dabei an der Luft oxydirt; zwei Oxyde des Antimons aus metallischem Antimon; das Oxyd des Wismuths, Zinks, Kadmiums, Zinns, Kupfers, Quecksilbers; das Suboxyd und Oxyd, so wie ein Superoxyd des Bleis u. s. f. durch Erhitzen der Metalle dieser Oxyde an der Luft häufig dargestellt.

Wir sehen aus dem Bisherigen, dass durch das Erhitzen der Elemente an der Luft, durch das sogenannte Verbrennen derselben, eine Menge von binären Sauerstoffverbindungen und zwar von jeder Art, nemlich Suboxyde, Salzbasen, Säuren und Superoxyde dargestellt werden können, und da die

Säuren wieder mit den Salzbasen sich zu zusammengesetzteren Verbindungen, den Salzen, vereinigen lassen, so erhalten wir durch dieses Verbrennen ein Mittel, eine grosse Menge von einfacheren und zusammengesetzteren Sauerstoffverbindungen darzustellen. Da aber die nicht brennbaren nicht-metallischen und metallischen Elemente durch den Sauerstoff der Luft nicht oxydirt werden können, da man ferner, wie bereits erwähnt wurde, auch mehrere Sauerstoffverbindungen der brennbaren Elemente auf diesem Wege nicht darzustellen vermag, so werden wir später uns noch mit mehreren andern Methoden bekannt machen müssen, durch welche die Elemente mit Sauerstoff verbunden werden können.

Da, wie wir oben (Seit. 43.) gesehen haben, Metalle, als solche, mit keiner Sauerstoffsäure sich verbinden können, so können sie sich auch in keiner Säure auflösen, ohne während dieser Auflösung durch Verbindung mit Sauerstoff in Salzbasis verwandelt zu werden. Wenn sich daher ein Metall in einer Säure auflöst, so tritt entweder ein Theil der Säure, oder ein Theil des mit derselben verbundenen Wassers, Sauerstoff an das Metall ab, verwandelt es in Oxyd, und dieses Oxyd verbindet sich entweder mit der ganzen Säuremenge, wenn das Wasser den Sauerstoff geliefert hatte, oder, wenn die Säure den Sauerstoff hergegeben hatte, mit der *nicht zersetzten Säuremenge*, wobei dann entweder das ganz isolirte Radical der zersetzten Säure, oder, was der weit gewöhnlichere Fall ist, dieses Radical mit Sauerstoff zu Suboxyd oder zu einer weniger Sauerstoff enthaltenden Säure verbunden, oder endlich, wenn ein Theil Wasser den Sauerstoff hergegeben hatte, der Wasserstoff desselben als Wasserstoffgas, entweicht. — Wenn z. B. Eisen mit wässriger Schwefelsäure in Berührung kommt, so wird es blos durch den Sauerstoff des Wassers oxydirt, das gebildete Oxyd verbindet sich mit der ganzen Menge der Schwefelsäure, von der kein Theil zersetzt wird, und der Wasserstoff des zer-

setzten Wassers entweicht als Wasserstoffgas; wirkt die Schwefelsäure auf Kupfer ein, so wird kein Wasser zersetzt, ein Theil Schwefelsäure oxydirt das Kupfer, das gebildete Oxyd verbindet sich mit nicht zersetzter Säure; aber die Säure, welche das Kupfer oxydirt, tritt nicht allen Sauerstoff an dieses Metall ab, sondern nur so viel, bis sie in schweflige Säure verwandelt ist, welche als Gas entweicht. Wirkt Salpetersäure (Verbindung von Stickstoff und Sauerstoff) auf Metalle ein, so wird dem Theil der Säure, welcher Sauerstoff an das Metall abtritt, entweder aller Sauerstoff entzogen und das Radical der Säure entweicht gasförmig als Stickgas, oder nur ein Theil, wo dann das Radical mit Sauerstoff zu einem Suboxyd (Stickstoffoxydul oder Stickstoffoxyd) verbunden entweicht.

Auch die Wasserstoffsäuren können sich, wie wir später sehen werden, blos mit *oxydirten* Metallen, nicht mit Metallen, verbinden. Wenn daher ein Metall, bei Abwesenheit von Wasser, auf eine Wasserstoffsäure einwirkt, so kann, da kein Sauerstoff vorhanden ist, von einer Oxydation des Metalls nicht die Rede seyn, sondern das Metall verbindet sich mit dem Radical der Wasserstoffsäure, und ihr Wasserstoff wird als Wasserstoffgas ausgetrieben. So kann sich z. B. Kalium nicht mit Chlorwasserstoffsäure verbinden, sondern es wird Chlorkalium gebildet und Wasserstoffgas entwickelt.

Salze nennt man, wie schon bemerkt wurde, die Verbindungen von Säuren mit salzfähigen Basen. Wenn man die Säuren und Salzbasen, als Verbindungen zweier Elemente, Verbindungen *erster Ordnung* nennt, so sind die Salze Verbindungen *zweiter Ordnung*.

So wie sich der Sauerstoff mit verschiedenen Mengen eines und desselben Elements zu verschiedenen Säuren und Salzbasen verbinden kann, so kann sich auch in den meisten Fällen eine Säure mit verschiedenen Mengen einer und derselben Salzbasis zu verschiedenen Salzen verbinden, die

durch besondere Namen unterschieden werden müssen. Man wird zuerst diejenige Verbindung aufsuchen müssen, in welcher die Eigenschaften der Säure und der Basis am vollständigsten aufgehoben erscheinen; dieses Salz wird man ein *neutrales* nennen. — Wir werden übrigens später sehen, wie schwierig und unsicher in einzelnen Fällen die Bestimmung seyn kann, welche Verbindung einer Säure mit einer Basis als die neutrale zu betrachten sey. — Ist man aber einmal damit ins Reine gekommen, sey es nun in Folge positiver Thatsachen, oder durch eine Art von Uebereinkunft, so ergibt sich gewissermassen von selbst, wie die anderen Salze, welche dieselbe Säure mit derselben Basis bildet, zu benennen sind. Diejenigen, welche bei gleicher Menge der Basis, mehr Säure enthalten als das neutrale Salz, werden *saure Salze* und die, welche bei gleicher Menge der Säure, mehr Basis enthalten, als das neutrale Salz, werden *basische Salze* genannt werden. Da aber bisweilen eine Säure mit einer Basis verschiedene saure und verschiedene basische Salze bilden kann, so müssen auch diese durch Namen unterschieden werden. Wir werden später sehen, dass in den Salzen die Menge des Sauerstoffs der Säure zu der Menge des Sauerstoffs der Basis in einem einfachen Zahlenverhältniss steht; wenn man daher die Verbindung irgend einer Basis mit einer Säure ein neutrales Salz nennt, so wird man die Verbindung jeder andern Basis mit derselben Säure, in welcher die Menge des Sauerstoffs der Säure zu der Menge des Sauerstoffs der Basis in demselben Zahlenverhältniss steht, wie in jenem neutralen Salz, ebenfalls ein neutrales Salz nennen. — Eine wissenschaftlichere und bestimmtere Benennungsweise der Salze in der genannten Beziehung kann erst später erklärt werden.

Die Salze zeigen häufig noch Affinität zu andern Salzen und bilden mit ihnen Verbindungen, die als Ganze krystalli-

siren in Formen, die von denen der einzelnen Salze oft sehr verschieden sind, die man daher nicht als Gemenge der einzelnen Salze betrachten kann. Man nennt solche Salze *Doppelsalze*; sie sind *Verbindungen dritter Ordnung*. Gewöhnlich ist in den Doppelsalzen die Säure dieselbe, die Basis aber eine verschiedene; — Alaun, eine Verbindung von schwefelsaurer Alaunerde und schwefelsaurem Kali, der, sofern er krystallisirt ist, noch Wasser in chemischer Verbindung enthält.

Weit seltener verbinden sich Salze mit verschiedener Säure und Basis zu Doppelsalzen. Höchst selten kommen noch complicirtere Verbindungen von Salzen vor; denn je zusammengesetzter eine Verbindung ist, desto weniger ist sie geneigt, weitere Verbindungen einzugehen und dadurch ist der Möglichkeit der chemischen Verbindungen ein Ziel gesteckt.

Darstellung des Sauerstoffgases.

Aus dem Bisherigen ergeben sich die meisten der Methoden, durch welche der Sauerstoff isolirt, als Sauerstoffgas, dargestellt werden kann, gleichsam von selbst. Die sauerstoffhaltigen Gemenge oder Verbindungen, welche bei der Darstellung des Sauerstoffgases in Betracht kommen können, sind folgende: atmosphärische Luft; Wasser; Sauerstoffsäuren; Oxyde; Suboxyde; Superoxyde; sauerstoffsäure Salze.

Die *atmosphärische Luft* ist ein Gemeng von Sauerstoffgas und Stickgas; *unmittelbar* kann sie aber zur Darstellung des reinen Sauerstoffgases nicht gebraucht werden, da der Stickstoff so wenig Neigung hat, mit andern Körpern Verbindungen einzugehen und da es namentlich keinen Körper gibt, der mit dem Stickstoff des Stickgases eine in tropfbar-flüssiger oder fester Form darstellbare Verbindung ein-

geht, ohne sich zugleich mit dem Sauerstoff des Sauerstoffgases zu verbinden.

Aus dem *Wasser* lässt sich das Sauerstoffgas durch die Einwirkung der Elektrizität erhalten. Man schneide den Hals eines gläsernen Trichters ab, verschliesse die Oeffnung mit einem Kork und stecke durch diesen, in geringer Entfernung von einander, zwei Platin-Drähte hindurch, so dass ihre Enden in den Trichter hineinragen. Man überziehe die innere Oberfläche des Korks mit Siegellack, damit Wasser, welches in den Trichter gegossen wird und die Drähte bedeckt, durch den porösen Kork abzulaufen verhindert werde. Die ausserhalb des Trichters befindlichen Enden der Platindrähte bringe man durch Drähte von irgend einem Metall, den einen mit dem positiven (Zink), den andern mit dem negativen (Kupfer) Pol einer voltaschen Säule in Verbindung, so wird sich an dem ersteren Sauerstoffgas, an dem letzteren Wasserstoffgas entwickeln, und diese Gase können in mit Wasser gefüllten, an einem Ende zugeschmolzenen, an andern offenen Glasröhren, welche man mit ihrem offenen Ende über die Platindrähte stellt, aufgesammelt werden. — Würde das in das Wasser hineinragende Ende des mit dem positiven Pol in Verbindung stehenden Drahts ein unedles Metall d. h. ein solches seyn, welches sich direct mit dem Sauerstoff des Sauerstoffgases verbinden lässt, z. B. Eisen, Messing, so würde der Sauerstoff, im Augenblick seines Freiwerdens aus dem Wasser, mit diesem Metall zu einem Oxyd sich verbinden und mithin nicht als Sauerstoffgas zum Vorschein kommen. — Auch durch Chlor wird das Wasser unter Einfluss des Sonnenlichts zersetzt, indem sich das Chlor mit dem Wasserstoff des Wassers zu Salzsäure verbindet, welche mit dem Wasser verbunden bleibt, und der Sauerstoff des Wassers als Gas frei wird. Man erhält daher Sauerstoffgas, wenn man eine mit wässrigem Chlor gefüllte Glasflasche, die mit einer mit Wasser gefüllten, in Wasser oder Quecksilber führenden, Röhre verbunden ist, ins Sonnenlicht

stellt; das sich entwickelnde Sauerstoffgas wird in mit Wasser oder Quecksilber gefüllten Flaschen aufgefangen.

Von *Sauerstoffsäuren* können nur solche zur Darstellung des Sauerstoffgases gebraucht werden, welche die ganze Menge oder doch einen Theil ihres Sauerstoffs in loser Verbindung enthalten. Der Stickstoff, das Chlor, Brom, Jod haben keine grosse Verwandtschaft zu dem Sauerstoff; die Sauerstoffsäuren dieser Elemente werden durch höhere Temperatur vollständig in Radical und Sauerstoffgas zersetzt. Das Brom und Jod, welche bei der Zersetzung der Brom- und Jod-Säure frei werden, trennen sich von selbst von dem dabei zugleich entstandenen Sauerstoffgas, da das Brom bei der gewöhnlichen Temperatur tropfbar-flüssig, das Jod aber fest ist. Das bei der Zersetzung der Sauerstoffsäuren des Chlors frei werdende Chlorgas lässt sich von dem Sauerstoffgas schon durch Schütteln mit Wasser oder besser mit wässrigem Kali, welche das Chlor verschlucken, trennen. Das Stickgas aber, welches bei der Zersetzung der Stickstoffsäure (Salpetersäure) nebst Sauerstoffgas frei wird, lässt sich, wie schon bemerkt wurde, nicht in eine tropfbar-flüssige oder feste Verbindung bringen, und man kann daher reines Sauerstoffgas durch Zersetzung der Salpetersäure mittelst Glühhitze nicht erhalten. Die wässrige Salpetersäure zersetzt sich dagegen im Sonnenlicht in salpetrige Säure und Sauerstoffgas, und da die salpetrige Säure im Wasser gelöst bleibt, so lässt sich auf diese Weise Sauerstoffgas aus Salpetersäure erhalten. — Auch aus der Schwefelsäure, welche sich in der Glühhitze in schwefligsaures Gas und Sauerstoffgas zersetzt, lässt sich Sauerstoffgas erhalten; das beigemengte schwefligsaure Gas kann durch Schütteln mit einer im Wasser gelösten Salzbasis (einem Alkali), welche sich damit verbindet, leicht entfernt werden. — Selbst aus der durch Glühhitze nicht zersetzbaren Kohlensäure lässt sich Sauerstoffgas erhalten, wenn man das kohlen-saure Gas in Wasser

löst, in diese wässrige Lösung frische Pflanzentheile, z. B. Pfeffermünzkraut, legt, und das Sonnenlicht darauf einwirken lässt: die Kohle der Kohlensäure verbindet sich mit der Pflanzensubstanz und der Sauerstoff derselben entwickelt sich gasförmig. — Aus anderen Sauerstoffsäuren, welche durch Glühhitze nicht zersetzt werden, wie schweflige Säure, Phosphorsäure, Borsäure, Kieselsäure u. s. f. würde sich nur auf grossen Umwegen Sauerstoffgas darstellen lassen.

Aus den *Oxyden* der zweiten und dritten Abtheilung der Metalle (vergl. S. 35.); nemlich der edlen und der an diese sich anschliessenden Metalle, lässt sich Sauerstoffgas darstellen, indem diese Oxyde sämmtlich durch höhere Temperatur in Metall und Sauerstoffgas zersetzt werden; und da die Metalle der zweiten Abtheilung, wie Quecksilber, bei einer bestimmten Temperatur mit dem Sauerstoff der Luft zu Oxyd sich verbinden, denselben aber bei höherer wieder fahren lassen, so lässt sich durch diese Metalle Sauerstoffgas aus der atmosphärischen Luft *mittelbar* erhalten, indem man das Metall durch Erhitzen an der Luft sich mit dem Sauerstoff verbinden lässt, und das gebildete Oxyd durch stärkeres Erhitzen wieder in Metall und Sauerstoffgas zersetzt. — Selbst aus mehreren Oxyden der ersten Abtheilung der Metalle lässt sich Sauerstoffgas erhalten, wenn man in der Hitze Körper auf sie einwirken lässt, die, wie das Chlor, Brom, Jod, eine grössere Verwandtschaft zum Metall haben, als der Sauerstoff. — So werden namentlich alle Alkalien (aber keine Erde), und noch einige andere Oxyde dieser Abtheilung in der Glühhitze durch Chlor, Brom, Jod, in Chlor-Brom-Jod-Metall und Sauerstoffgas zersetzt. — Dasselbe ist bei einigen Oxyden der zweiten und dritten Abtheilung z. B. dem Silberoxyd der Fall, welches durch Chlor schon bei der gewöhnlichen Temperatur in Chlorsilber und Sauerstoffgas zersetzt wird; da jedoch diese letzteren Oxyde schon durch blosses Erhitzen Sauerstoffgas liefern, so würde man zur Darstellung des Sauerstoffgases des genannten Umweges nicht bedürfen. — Einige Oxyde sind

zwar Salzbasen, aber schwache Salzbasen und daher geneigt, wenn Säuren bei etwas erhöhter Temperatur auf sie einwirken, unter Entwicklung von Sauerstoffgas in eine stärkere Salzbasis (Oxydul) sich zu verwandeln, welche mit der Säure sich verbindet. — So erhält man aus Manganoxyd durch Erhitzen mit Schwefelsäure Sauerstoffgas, indem schwefelsaures Manganoxydul gebildet wird. — Solche Oxyde verhalten sich daher den Superoxyden ähnlich.

Die *Suboxyde* lassen sich in der Regel zur Darstellung des Sauerstoffgases nicht benützen; nur die Suboxyde solcher Elemente, welche zu dem Sauerstoff eine sehr schwache Affinität haben, könnten dazu gebraucht werden; so werden namentlich die Suboxyde des Chlors bei geringer Temperaturerhöhung in Chlorgas und Sauerstoffgas zersetzt.

Die *Superoxyde* sind zur Darstellung des Sauerstoffgases ganz vorzüglich geeignet. Einige Superoxyde finden sich in der Natur, namentlich kommt das Mangansuperoxyd (Braunstein) zum Theil sehr rein und in grösseren Mengen in der Natur vor und wird daher am häufigsten zur Darstellung des Sauerstoffgases benützt. Man glüht in einer Retorte von Guss-eisen, die mit einer kupfernen Röhre verbunden wird, Mangansuperoxyd und fängt das sich entwickelnde Sauerstoffgas über Wasser auf. Durch Glühhitze wird das Mangansuperoxyd nur zu Oxyd reducirt, welches letztere, mit Schwefelsäure gekocht, noch mehr Sauerstoffgas liefert, indem schwefelsaures Manganoxydul gebildet wird. Man würde daher durch Kochen des Braunsteins mit Schwefelsäure mehr Sauerstoffgas erhalten, zieht aber dennoch das Glühen, als bequemere Methode, vor. Andere Superoxyde lassen sich künstlich darstellen, namentlich verwandelt sich das Blei durch längeres Erhitzen an der Luft in Superoxyd (Mennige), welches durch starkes Erhitzen, so wie durch Behandlung mit stärkeren Sauerstoffsäuren zu Oxyd reducirt wird; man könnte sich daher auch des Bleis bedienen, um aus atmosphärischer Luft wenigstens einen Theil des Sauerstoffgases isolirt darzustellen.

Von

Von *sauerstoffsäuren Salzen* können blos solche, deren Säuren durch höhere Temperatur zersetzt werden, zur Darstellung des Sauerstoffgases benützt werden. Ist die Affinität des Radicals der Säure zu dem Sauerstoff eine sehr geringe, dagegen die Affinität dieses Radicals zu dem Metall der Basis eine sehr grosse, so entwickelt sich nicht blos der Sauerstoff der Säure, sondern auch der der Basis als Sauerstoffgas, während das Radical der Säure mit dem Metall der Basis in Verbindung tritt. Aber nicht alle Säuren, welche in höherer Temperatur sich zersetzen, werden auch in ihrer Verbindung mit Basen durch Glühhitze zersetzt. — Die neutralen schwefelsäuren Alkalien z. B. werden durch die stärkste Glühhitze nicht zersetzt, ungeachtet die isolirte Schwefelsäure selbst, in der Glühhitze in schwefligsaures- und Sauerstoff-Gas zerfällt. Die Verbindungen der Schwefelsäure mit solchen Basen, zu welchen diese Säure eine schwächere Affinität hat, werden durch höhere Temperatur in Säure und Basis zersetzt; wird dann zur Austreibung der Säure eine sehr hohe Temperatur erfordert, so zersetzt sich auch die ausgetriebene Schwefelsäure dem grössten Theil nach in schwefligsaures- und Sauerstoff-Gas, wie dieses z. B. bei dem schwefelsäuren Kupferoxyd der Fall ist. Weit besser, als die schwefelsäuren, lassen sich die salpetersäuren Salze zur Darstellung des Sauerstoffgases benützen, weil diese in der Glühhitze sämmtlich zersetzt werden; man erhält dabei aus einigen anfangs ziemlich reines Sauerstoffgas, indem sich untersalpetersäures Salz bildet; später wird auch dieses zersetzt und man erhält dann ein Gemeng von Sauerstoffgas und Stickgas (salpetersäures Kali). Andere salpetersäure Salze zersetzen sich in salpetrige Säure und in Sauerstoffgas (salpetersäures Bleioxyd); in noch anderen, wie in der salpetersäuren Alaunerde, befindet sich die Säure in so loser Verbindung, dass sie beim Erhitzen des Salzes unzersetzt überdestillirt. Ehmals hat man sich des salpetersäuren Kalis häufig zur Darstellung des Sauerstoffgases bedient. — Noch weit mehr, als die salpetersäuren Salze, sind die Verbindungen der Sauerstoffsäuren des Chlors, Broms, Jods mit Salzbasen zur Darstellung des Sauerstoffgases anwendbar, weil, wenn auch eines der genannten Radicale nebst

dem Sauerstoffgas in Freiheit gesetzt wird, die Entfernung desselben, wie wir schon gesehen haben, keine Schwierigkeit hat. Hat eines dieser Radicale zu dem Metall der Basis eine grosse Affinität, so erhält man bei der Zersetzung solcher Salze durch Glühhitze, wie schon angeführt wurde, nicht blos den Sauerstoff der Säure, sondern auch den der Basis als Sauerstoffgas, indem sich das Radical mit dem Metall der Basis verbindet. Dieses findet bei den Verbindungen der genannten Säuren mit den Alkalien statt.

Unter den genannten Salzen bedient man sich gewöhnlich des chlorsauren Kalis zur Darstellung des Sauerstoffgases, indem man dieses Salz in einer kleinen gläsernen Retorte bis zur Zersetzung erhitzt, wobei sich Sauerstoffgas entwickelt und Chlorkalium zurückbleibt; man fängt das Gas erst dann auf, wenn man überzeugt ist, dass die atmosphärische Luft der Retorte gänzlich ausgetrieben ist. Dieser Methode bedient man sich immer da, wo völlige Reinheit des Sauerstoffgases erfordert wird, denn das aus Braunstein erhaltene Gas ist häufig mit kohlen saurem Gas verunreinigt, weil der Braunstein oft etwas kohlen sauren Kalk beigemischt enthält; kommt es auf absolute Reinheit des Sauerstoffgases nicht an, so stellt man dasselbe durch Glühen von Braunstein, bisweilen auch durch Erhitzen von Quecksilberoxyd dar. Die übrigen Methoden werden nicht leicht in Anwendung gebracht.

Der sauerstoffhaltigen organischen, aus Sauerstoff, Wasserstoff und Kohle, oder aus Sauerstoff, Wasserstoff, Kohle und Stickstoff bestehenden Verbindungen kann man sich zur Darstellung des Sauerstoffgases unmittelbar nicht bedienen, weil bei allen Zersetzungen, die man mit denselben vornimmt, der Sauerstoff immer in Verbindung mit Kohle (als kohlen saures Gas oder Kohlenoxydgas), oder in Verbindung mit Wasserstoff (als Wasser), oder zum Theil in Verbindung mit Stickstoff, (als Salpetersäure) ausgeschieden wird.

Verbindungen des Wasserstoffs mit andern Elementen.

Nach den Verbindungen des Sauerstoffs müssen wir vor allen andern die des *Wasserstoffs* betrachten, schon desswegen, weil sehr viele Verbindungen des Wasserstoffs in eine nahe Beziehung zu vielen Sauerstoffverbindungen dadurch gesetzt werden, dass der Wasserstoff einer Wasserstoffverbindung mit dem Sauerstoff einer Sauerstoffverbindung zu Wasser sich verbinden kann, wodurch dann dem Radical der Wasserstoffverbindung Veranlassung gegeben wird, sich mit dem Radical der Sauerstoffverbindung zu verbinden, und weil sogar der Wasserstoff mehrere Verbindungen bildet, die gewissen Sauerstoffverbindungen analog sind.

Mit dem *Sauerstoff* bildet der Wasserstoff, wie schon erwähnt wurde, eine höchst indifferente Verbindung, das *Wasser*. Diese Verbindung ist aber nicht nur durch die grosse Rolle, welche sie in der belebten und leblosen Natur spielt, sondern auch durch den mächtigen Einfluss, welchen sie auf die chemischen Verbindungen ausübt, von denen so viele durch den Einfluss des Wassers gebildet und zersetzt werden, die wichtigste aller chemischen Verbindungen.

Das Wasser verbindet sich mit keinem einzigen Metall, und unter den nicht-metallischen Elementen löst es nur die einander so ähnlichen Elemente, Chlor, Brom und Jod auf. Von den gasförmigen Elementen: Sauerstoffgas, Wasserstoffgas und Stickgas verschluckt es nur eine sehr geringe Menge. Chlor und Brom bilden überdiess mit Wasser krystallisirte Verbindungen, die von einer grösseren Menge Wasser zu einer Flüssigkeit gelöst werden. Das Wasser verbindet sich ferner, wie schon bemerkt worden, mit Säuren und mit Salzbasen und spielt in diesen Verbindungen die Rolle der Salzbasis oder Säure. Diese Verbindung erfolgt oft unter sehr heftiger Wärmeentwicklung (Schwefelsäure, Kalk) und ist in manchen Fällen eine so innige, dass sie selbst durch Glüh-

hitze nicht zersetzt wird und das Wasser nur durch Zusatz einer Salzbasis, wenn es mit einer Säure, und durch Zusatz einer Säure, wenn es mit einer Salzbasis verbunden war, aus der Verbindung ausgetrieben werden kann (Phosphorsäure, Kali u. s. f.). Mit vielen Säuren und Salzbasen verbindet sich das Wasser in mehr als Einem Verhältniss. Diejenige Verbindung, welche die geringste Menge von Wasser enthält, ist die innigste und stellt in der Regel (Vitriolöl macht eine Ausnahme) einen festen, nicht krystallisirten Körper dar; kommt eine grössere Menge von Wasser hinzu, so verwandelt diese, loser gebundene Wassermenge, die feste Verbindung in einen von ebenen Flächen regelmässig begrenzten Körper, in einen *Krystall*. Die geringste, inniger gebundene Wassermenge pflegt man *Hydratwasser*, die weiter hinzukommende, die feste Verbindung in einen Krystall verwandelnde Wassermenge dagegen *Krystallwasser* zu nennen. — So bilden wasserfreies Kali, wasserfreie Phosphorsäure mit wenig Wasser: Kali — Phosphorsäure — Hydrat; mit mehr Wasser: krystallisirtes Kali, krystallisirte Phosphorsäure, Kali — Phosphorsäure — Hydrat mit Krystallwasser. Die krystallisirte Verbindung von Chlor und Brom mit Wasser pflegt man gleichfalls ein Hydrat zu nennen. — Auch viele Salze verbinden sich mit Wasser zu krystallisirten Körpern, die dann ihre regelmässige Form, Durchsichtigkeit, oft selbst ihre Farbe diesem Wassergehalt verdanken. Diese Verbindung ist ebenfalls oft von einer starken Wärmeentwicklung begleitet (schwefelsaure Bittererde). Viele Salze nehmen, sowohl wenn sie mit Wasser befeuchtet werden, als wenn sie aus einer wässrigen Lösung anschliessen, Wasser in ihre Zusammensetzung auf, und zwar nimmt unter verschiedenen Umständen, je nachdem die Flüssigkeit mehr oder weniger concentrirt und warm ist, dasselbe Salz häufig verschiedene Mengen von Wasser auf. Das mit *Salzen* verbundene Wasser wird immer *Krystallwasser* (nicht Hydratwasser) genannt. — Bei der ausführlichen Betrachtung der Salze werde ich hierauf noch einmal zurückkommen.

Eine grössere Menge von Sauerstoff als die, welche im Wasser vorkommt, bildet mit dem Wasserstoff ein durch höchst merkwürdige Eigenschaften ausgezeichnetes Superoxyd.

Mit den dem Sauerstoff analogen nicht-metallischen Elementen, dem *Chlor*, *Brom*, *Jod*, dem hypothetischen *Fluor*, so wie mit dem *Schwefel*, *Selen*, die dem Sauerstoff schon entfernter stehen, bildet der Wasserstoff Verbindungen, die saurer Natur sind, und zwar mit Chlor, Fluor und Selen eine einzige, die Chlorwasserstoffsäure (Salzsäure), Fluorwasserstoffsäure (Flusssäure) und die Selenwasserstoffsäure; mit Brom, Jod, Schwefel zwei, die Hydrobromsäure und hydrobromige Säure, die Hydriodsäure und hydriodige Säure, die Hydrothionsäure und hydrothionige Säure. — Die Namen: *Hydriodsäure*, *Hydrothionsäure* (nach *ἰδιος*, Schwefel, gebildet) u. s. f., bezeichnen eine Säure, die aus Jod, Schwefel und aus Wasserstoff besteht. *Hydriodige*, *hydrothionige* Säure u. s. f. bezeichnen eine aus denselben Elementen zusammengesetzte Säure, die aber *weniger Wasserstoff* enthält, als die Hydriod- und Hydrothion-Säure, gerade wie z. B. „schweflige Säure“ eine Sauerstoffsäure des Schwefels bezeichnet, welche weniger Sauerstoff enthält als die „Schwefelsäure.“

Mit dem *Kohlenstoff* und dem *Phosphor* bildet der Wasserstoff keine saure Verbindungen; aber mit einem aus Kohlenstoff und Stickstoff zusammengesetzten Körper, dem *Cyan*, bildet der Wasserstoff die höchst merkwürdige Cyanwasserstoffsäure (Blausäure). Dieses Cyan, obgleich zusammengesetzt, verhält sich wie ein dem Chlor, Brom u. s. f. analoges Element und bildet, wie diese, sowohl mit Wasserstoff als mit Sauerstoff, Säuren.

Unter den Metallen finden sich nur sehr wenige, die überhaupt fähig sind, sich mit dem Wasserstoff zu verbinden, und es sind gerade solche, (Tellur, Arsenik) die einigen nicht-metallischen Körpern in mehrfacher Beziehung sehr analog sind. Ein einziges Metall, das Tellur, bildet mit Wasserstoff eine Säure. — Mit dem *Arsenik* bildet der Was-

serstoff keine saure Verbindung. Mit dem *Stickstoff* allein bildet er eine ausgezeichnete Salzbasis, das Ammoniak, und die Verbindung des Wasserstoffs mit Phosphor könnte man vielleicht auch den basischen Verbindungen beizählen. — Auf alle diese Verbindungen werde ich später zurückkommen. — Eine Verbindung des Wasserstoffs mit *Bor* ist nicht mit Sicherheit bekannt.

Der Wasserstoff wird wegen seiner grossen Affinität zum Sauerstoff und zum Chlor nicht selten zu der Zersetzung von Metalloxyden und Chlormetallen gebraucht; in höherer Temperatur verbindet er sich mit dem Sauerstoff mehrerer Oxyde, so wie mit dem Chlor mehrerer Chlormetalle, zu Wasser oder zu Chlorwasserstoffsäure, und man erhält auf diese Weise das in solchen Verbindungen enthaltene Metall in einem sehr reinen Zustand. — So werden die Oxyde des Bleis, Eisens, Nickels, Kobalts, Kupfers, Urans u. s. f., die Säuren des Wolframs, Molybdäns u. s. f., überhaupt alle Oxyde der schweren Metalle, mit Ausnahme der Oxyde des Zinks, Mangans, Ceriums, Titans, Tantals, Chroms und Vanadins reducirt, wenn man trockenes Wasserstoffgas durch das in einer Porzellanröhre glühende Oxyd so lange hindurchleitet, als die Bildung von Wasser am andern Ende der Röhre bemerkt wird, hierauf den Apparat, indess beständig Wasserstoffgas durch denselben hindurch strömt, erkalten lässt. Selten reicht übrigens die Hitze, welche auf diese Weise hervorgebracht werden kann, zum Schmelzen des Metalls hin. In einigen Fällen, wie z. B. bei den Eisenoxyden, wird nicht einmal Glühhitze erfordert, um die Reduction zu bewerkstelligen. — Die Oxyde aller leichten Metalle (der Alkali- und Erd-Metalle) werden durch Glühen mit Wasserstoffgas nicht zersetzt. — Eben so werden die Chlorverbindungen der Alkali- und Erd-Metalle durch Wasserstoffgas nicht zersetzt, dagegen mehrere Chlorverbindungen der schweren Metalle; jedoch lassen sich, wie es scheint wegen der leichteren Verdampfbarkeit der Chlormetalle, welche eine Einwirkung des Wasserstoffs auf das Chlormetall bei höherer Temperatur nicht so gut gestattet, weniger Chlormetalle durch Wasser-

stoff zersetzen, als sich Metalloxyde durch denselben zersetzen lassen. So wird z. B. Chlorkupfer, Chloruranchlorkalium durch Glühen mit Wasserstoffgas zersetzt; ersteres zerfällt in Salzsäure und metallisches Kupfer, letzteres in Salzsäure, metallisches Uran und Chlorkalium, weil diese letztere Verbindung durch Wasserstoff nicht zersetzt wird; sie kann durch Auflösen in Wasser von dem gebildeten metallischen Uran getrennt werden. — Selbst die Verwandtschaft des Wasserstoffs zu dem Schwefel, ungeachtet sie weit schwächer ist, als die Verwandtschaft desselben zu dem Chlor, kann dazu benützt werden, um das Metall aus einigen Schwefelmetallen, wie namentlich Schwefelantimon, Schwefelwismuth, Schwefelsilber zu isoliren; der Wasserstoff verbindet sich mit dem Schwefel dieser Metalle in der Glühhitze zu Schwefelwasserstoffgas.

Darstellung des Wasserstoffgases und seiner Verbindungen mit dem Sauerstoff.

1) Das *Wasserstoffgas* wird gewöhnlich aus dem Wasser dargestellt. Man kann das Wasser durch den Einfluss der Elektrizität zersetzen, wie ich bei dem Sauerstoff (S. 77.) angeführt habe. Da der Wasserstoff so wenig Neigung hat, sich mit Metallen zu verbinden, so ist es gleichgültig, welches Metall dazu gebraucht wird, dem Wasser die negative Elektrizität der Säule zuzuführen; soll aber bei dieser Zersetzung des Wassers blos Wasserstoffgas zum Vorschein kommen, so muss der Metalldraht, welcher dem Wasser die positive Elektrizität der Säule zuführt, ein leicht oxydirbares Metall, am besten Messing (eine Verbindung von Kupfer und Zink) seyn; dann wird der Sauerstoff nicht gasförmig frei, sondern verbindet sich mit dem Metall. — Gewöhnlich stellt man das Wasserstoffgas aus dem Wasser auf die Weise dar, dass man auf dasselbe Metalle einwirken lässt, welche eine grosse Affinität zu dem Sauerstoff haben. Die Alkalimetalle (Kalium, Natrium u. s. f.) verbinden sich schon bei der gewöhn-

lichen Temperatur mit dem Sauerstoff des Wassers und entwickeln daher Wasserstoffgas; Eisen, Zink, Zinn und einige andere Metalle zersetzen das Wasser erst in der Glühhitze; man erhält daher Wasserstoffgas, wenn man einen mit Eisendraht und Eisenfeile (Eisenfeile allein würde zu leicht verstopfen) gefüllten und durch einen länglichten Ofen hindurchgesteckten Flintenlauf von der einen Seite mit einer gläsernen Retorte, von der andern mit einer gekrümmten, unter Wasser führenden Röhre in Verbindung setzt, und sobald der Flintenlauf rothglühend ist, das Wasser der Retorte ins Sieden bringt, dessen Dämpfe so durch das glühende Eisen hindurchgeleitet und von demselben zersetzt werden; der Sauerstoff des Wassers verbindet sich hiebei mit dem Eisen zu Oxydul und der Wasserstoff wird gasförmig frei und kann über Wasser aufgefangen werden, da er von demselben nicht merkbar verschluckt wird. Die genannten Metalle zersetzen das Wasser schon bei der gewöhnlichen Temperatur, wenn man eine Säure zusetzt, welche sich mit dem durch den Sauerstoff des Wassers zu bildenden Metalloxyd verbinden kann und durch ihre Affinität zu diesem Oxyd die Zersetzung des Wassers begünstigt und dadurch die ausserdem erforderliche höhere Temperatur gleichsam ersetzt. Man stellt daher das Wasserstoffgas gewöhnlich aus Zink und verdünnter Schwefelsäure dar, welche in einer gläsernen Retorte zusammengebracht werden, und fängt das Gas erst auf, nachdem alle atmosphärische Luft der Retorte ausgetrieben ist. — Um eine Beimengung von atmosphärischer Luft zu vermeiden, kann man auch in eine kleine Retorte Zink legen, dieselbe fast ganz mit Wasser und dann vollends mit Vitriolöl auffüllen, welches, ohne sich sogleich mit dem Wasser der Retorte zu vermischen, zu dem Zink hinunterfließt. — Bei diesem Process bildet sich Wasserstoffgas und schwefelsaures Zinkoxyd, welches Salz durch Abdampfen der Flüssigkeit in farblosen Krystallen erhalten wird. Eisen lässt sich, wie

Zink, anwenden, nur ist das erhaltene Wasserstoffgas nicht so rein, sondern enthält etwas Kohlenwasserstoffgas, da alles Eisen immer noch eine gewisse Menge von Kohle enthält. — Die nicht-metallischen brennbaren Elemente sind zur Darstellung des Wasserstoffgases nicht so tauglich, wie die metallischen, theils weil sie selbst weit mehr geneigt sind, mit dem Wasserstoff sich zu verbinden (Phosphor), theils weil sie mit dem Sauerstoff des Wassers gasförmige Verbindungen bilden, die sich dem Wasserstoffgas beimengen würden (Kohle).

2) Das *Wasser* ist in der Natur so verbreitet, dass man den Wasserstoff mit dem Sauerstoff nie in der Absicht verbindet, um Wasser zu erhalten, vielmehr stellt man den Wasserstoff, der in der Natur nie in reinem Zustand angetroffen wird, immer aus dem Wasser dar. Das Regenwasser, welches aufgesammelt wird, nachdem es lange geregnet hatte, ist ein ziemlich reines Wasser; aber auch aus gewöhnlichem Brunnenwasser, das durch verschiedene Salze, welche es aufgelöst enthält, verunreinigt ist, lässt sich durch die sogenannte Destillation leicht ein reines Wasser darstellen. Man bringt nemlich dieses Wasser in einem Apparat ins Sieden, der so eingerichtet ist, dass die entstehenden Wasserdämpfe nicht in die Luft gehen, sondern verdichtet und als reines, tropfbar-flüssiges Wasser aufgesammelt werden können, z. B. in einer Retorte mit Vorlage; die Salze, welche nicht verflüchtigt werden, bleiben zurück. *) — Die Verbindung des Wasserstoffgases mit dem Sauerstoff des Sauerstoffgases oder der Luft zu Wasser, wobei immer genau zwei Maasse Wasserstoffgas mit einem Maass

*) *Destillation* wird eine solche Operation genannt, wenn der durch die Einwirkung der Wärme in Gas oder Dampf verwandelte Körper durch Kälte sich zu einer *tropfbaren Flüssigkeit*; *Sublimation*, wenn er sich zu einer *festen Materie* verdichtet.

Sauerstoffgas sich vereinigen, lässt sich übrigens auf verschiedene Weise bewerkstelligen: a) durch höhere Temperatur, z. B. durch einen flammenden Körper oder einen glühenden Eisendraht, so wie durch rasche Zusammendrückung der in gehörigem Verhältniss gemengten Gase, wodurch eine Temperaturerhöhung hervorgebracht wird. b) Durch den elektrischen Funken, den man durch das Gasegemenge schlagen lässt. c) Durch mehrere, fein zertheilte, Metalle, namentlich fein zertheiltes Platin (Platinschwamm), auch andere, nicht-metallische feste Körper. Die Verbindung erfolgt schon bei der gewöhnlichen Temperatur, entweder rasch unter Verpuffung und Feuerentwicklung (reiner Platinschwamm), oder ohne Verpuffung, unter blosser Wärmeentwicklung (schwammiges Iridium), oder erst bei mehr oder weniger erhöhter, jedoch niedererer Temperatur, als diejenige ist, bei welcher die Verbindung gewöhnlich erfolgt (fein zertheiltes Silber, Gold, Bimstein, Porzellan, Bergkrystall, Glas u. s. f.). *Wie* diese festen Körper die Verbindung des Wasserstoffs und Sauerstoffs zu Wasser bewirken, kann bis jetzt auf keine ganz genügende Weise erklärt werden. Ich werde später auf diese Erscheinung zurückkommen.

Das Wasser ist eine farblose, geschmak- und geruchlose Flüssigkeit von 1.000 specif. Gewicht. Es wird bei 0° , wenn Bewegung statt findet, oder, in völliger Ruhe, bisweilen erst bei -10° fest (Eis). — Auch bei *sehr heftiger* Bewegung kann das Wasser einige Grade unter 0 abgekühlt werden, ohne zu gefrieren, wie sich aus den Erscheinungen von Grundeisbildung in reissenden Strömen ergibt. — Die Krystallform des Eises kennt man noch nicht nach allen Beziehungen; man weiss blos, dass sie ein 6seitiges Prisma ist, worauf sich auch die Schneefiguren beziehen, in welchen gewöhnlich aus einem Mittelpunkt 6 Strahlen unter 60° ausgehen. Das Eis ist leichter als Wasser (von 0.93 spec. Gew.)

und leitet die Wärme schlecht. Die höchste Dichtigkeit (d. h. die grösste specif. Schwere) zeigt das Wasser bei $+4^{\circ}.1$; unter und über dieser Temperatur ist es specifisch leichter. — Wenn daher das Wasser an der Oberfläche eines ruhigen Sees bis auf $+4^{\circ}.1$ erkaltet, so fliesst es vermöge seiner grösseren specifischen Schwere auf den Boden und das wärmere Wasser steigt in die Höhe, und so wird nach und nach das ganze Wasser des Sees auf $+4^{\circ}.1$ abgekühlt. Das an der Oberfläche noch mehr erkaltende Wasser wird leichter und gefriert. Da aber das Eis ein schlechter Wärmeleiter ist, so bleibt das Wasser unter der Eisdecke warm und flüssig, und die in demselben lebenden Thiere werden auf diese Weise auch in strengen Wintern vor dem Untergang geschützt. — Da sich das Wasser bei seinem Gefrieren bedeutend ausdehnt, so kann es dadurch sehr starke Gefässe zersprengen. — Bei einem Barometerstand von 28 Par. Zoll siedet das Wasser bei 100° .; ein Würfeldecimeter (Liter) Wasser wiegt bei $+4.44^{\circ}$ der hunderttheiligen Skale 1000 Gramme. — Das neue französische Maass- und Gewichts-System gründet sich auf die Messung des durch Paris gehenden Bogens eines Meridians der Erde. Die Einheit des Längenmasses, der Meter, ist der zehnmillionste Theil eines Erdmeridians, mithin eine Grösse, die keinen Veränderungen unterworfen ist. Dasselbe gilt von dem Grammgewicht, welches sich auf den Meter, und auf eine immer von gleicher Beschaffenheit zu erhaltende Flüssigkeit, nemlich das Wasser bezieht; 1 Meter beträgt etwas weniger als 3 franz. Fuss und 1 Zoll; 1 Gramm etwas mehr als 16 Gran Nürnbg. Gewicht.

Ein Gemeng von Wasserstoffgas und Sauerstoffgas im Verhältniss, wie sie Wasser bilden, also von 2 Maassen des ersteren auf 1 Maass des letzteren wird *Knallluft* genannt; beim Entzünden desselben, wobei Wasser gebildet wird, entsteht ein äusserst heftiger Knall. Dieses Gemeng ist so leicht entzündlich (schon durch einen rothglühenden Eisendraht oder Kohle lässt es sich entzünden), und entwickelt beim Verbrennen eine so starke Hitze, dass die (S. 27.) erwähnte Sicherheitslampe vor einer Explosion nicht schützen

würde. Man bedient sich bisweilen der in metallenen Behältern comprimirten Knallluft, um sehr hohe Hitzegrade hervorzubringen und die am schwierigsten schmelzbaren Körper zu schmelzen; man lässt die Luft durch eine enge Röhre ausströmen und zündet sie an. — Wenn die Röhre sehr eng ist, und noch überdiess das Gas schnell ausströmt, so kühlen ihre Wandungen so stark ab, dass die Flamme nicht in den Behälter zurückschlagen kann. Der Versuch, auf diese Weise angestellt, ist jedoch lebensgefährlich. Man hat daher vorgeschlagen, in die Röhre, aus welcher man das Gas ausströmen lässt, mehrere Scheiben von Drahtgeflechte zu legen, damit durch diese die Flamme so stark abgekühlt werde, dass sich das Gas in dem Behälter nicht entzünden könne. Ganz gefahrlos aber wird der Versuch auf die Weise angestellt, dass man jedes der beiden Gase aus einem besonderen Behälter ausströmen und sie erst kurz vor der Verbrennung zusammentreten lässt; oder noch einfacher, dass man eine Wasserstoffgasflamme durch Sauerstoffgas anbläst; die Wirkung ist dann freilich schwächer.

3) *Wasserstoffsperoxyd*. Es wurde oben (S. 67.) angeführt, dass der gewöhnliche Charakter der Superoxyde der ist, dass sie in Berührung mit einer unorganischen (binären Sauerstoffsäure, deren Radical auf der höchsten Oxydationsstufe sich befindet, in Oxyd (Salzbasis) und Sauerstoff zersetzt werden, *) wobei letzterer als Gas frei wird, während das entstandene Oxyd mit der Säure sich zu einem Salz verbindet; dass sie aber, wenn die Säure eine stärkere Wasserstoffsäu-

*) Befindet sich das brennbare Element der Sauerstoffsäure nicht auf der höchsten Oxydationsstufe, so wird der überschüssige Sauerstoff des Superoxyds dazu verwendet, die Säure in die sauerstoffreichere Säure zu verwandeln, die sich mit der aus dem Superoxyd hervorgegangenen Salzbasis zu einem Salz verbindet; so bildet schweflige und salpetrige Säure mit Mangansuperoxyd blos schwefelsaures und salpetersaures Manganoxydul, ohne dass Sauerstoffgas entwickelt wird.

re ist, so zersetzt werden, dass der überschüssige Sauerstoff des Superoxyds mit dem Wasserstoff der Säure zu Wasser sich verbindet, mithin nicht als Sauerstoffgas frei wird, dass dagegen das mit diesem Wasserstoff verbundene Radical der Wasserstoffsäure (Chlor, Brom u. s. f.) in Freiheit gesetzt wird, während die durch Zersetzung des Superoxyds entstandene Salzbasis mit einem andern Theil Säure, der keine Zersetzung erlitten hat, zu einem wasserstoffsäuren Salz sich verbindet. — Mangansuperoxyd z. B. ist = Manganoxydul + Sauerstoff: wirkt wässrige Chlorwasserstoffsäure (Salzsäure) auf dieses Superoxyd ein, so verbindet sich ein Theil derselben mit dem Manganoxydul zu einem Salz, während der Sauerstoff in seinem status nascens mit dem Wasserstoff eines andern Theils Chlorwasserstoffsäure Wasser bildet, und das Chlor aus diesem Theil in Freiheit setzt.

Eine Ausnahme von diesem Verhalten macht das Superoxyd eines Alkalimetalls, das Baryumsuperoxyd. Dieses wird zwar schon durch heisses Wasser in Sauerstoff, der sich gasförmig entwickelt, und in Baryt zersetzt, der sich im Wasser löst; kommt es aber mit wässrigen Sauerstoffsäuren, die keine grosse Neigung haben, durch Aufnahme von mehr Sauerstoff sich in eine sauerstoffreichere Säure zu verwandeln, (wie dieses z. B. bei der schwefligen Säure der Fall ist, die so geneigt ist, durch Aufnahme von Sauerstoff sich in Schwefelsäure zu verwandeln) oder mit der stärksten der Wasserstoffsäuren, der wässrigen Chlorwasserstoffsäure, in Berührung, so wird der überschüssige Sauerstoff des Superoxyds nicht frei, verbindet sich auch nicht, wie man erwarten sollte, mit dem Wasserstoff der Salzsäure zu Wasser, sondern tritt vielmehr mit einem Theil Wasser der wässrigen Säuren in Verbindung und verwandelt dieses in ein Superoxyd des Wasserstoffs. — Schwächere, leichter zersetzbare Wasserstoffsäuren, wie Iodwasserstoffsäure, Schwefelwasserstoff, können kein Superoxyd des Wasserstoffs erzeugen, weil sie in Berührung mit diesem Superoxyd in Iod oder Schwefel und in Wasser sich zersetzen. — Da das Wasserstoffsuperoxyd

durch erhöhte Temperatur in Wasser und Sauerstoffgas sich zersetzt, so lässt man die Säure möglichst kalt auf das Baryum-superoxyd einwirken. Man vertheilt also dieses Superoxyd in kalter wässriger Salzsäure: es zersetzt sich in Baryt, der mit der Salzsäure in Verbindung tritt, und in Sauerstoff, der nicht als Gas frei wird, sondern sich mit dem Wasser der Säure verbindet; die Flüssigkeit enthält daher salzsauren Baryt, viel Wasser und wenig Wasserstoffsuperoxyd. Man setzt nun eine Säure (Schwefelsäure) zu, die mit Baryt eine in Wasser und Säuren unauflösliche Verbindung bildet, so lange, bis aller Baryt in Verbindung mit dieser Säure ausgeschieden ist und filtrirt die Flüssigkeit von dem unauflöslichen schwefelsauren Baryt ab. Die ganze Menge der Salzsäure, welche ursprünglich mit dem Baryum-superoxyd in Berührung gebracht worden war, befindet sich nun wieder in freiem Zustand und kann die gleiche Menge von Baryum-superoxyd, wie zuvor, auflösen; die Flüssigkeit enthält dann salzsauren Baryt, Wasser und eine grössere Menge Wasserstoffsuperoxyd, als früher. Man schlägt wieder den Baryt durch Schwefelsäure nieder, filtrirt, löst von neuem Baryum-superoxyd in der frei gewordenen Salzsäure auf und wiederholt diese Operationen so lange, bis man eine Flüssigkeit erhält, die Salzsäure, Wasser und eine grosse Menge Wasserstoffsuperoxyd enthält. Um jetzt das Wasserstoffsuperoxyd zu isoliren, muss vor Allem die Salzsäure entfernt werden. Es gibt nur ein einziges Oxyd, das Silberoxyd, welches mit der Salzsäure eine unauflösliche Verbindung bildet, oder vielmehr mit der Salzsäure sich in unauflösliches Chlorsilber und Wasser zersetzt; aber dieses Oxyd kann in seinem reinen Zustand zur Ausscheidung der Salzsäure nicht gebraucht werden, weil es das Wasserstoffsuperoxyd mit ausserordentlicher Hefigkeit in Wasser und Sauerstoffgas zersetzen würde; wohl aber kann man hierzu die Verbindung des Silberoxyds mit Schwefelsäure gebrau-

chen, welche nicht zersetzend auf das Wasserstoffsperoxyd einwirkt. Man setzt daher genau so viel schwefelsaures Silberoxyd zu, dass die vom Chlorsilber abfiltrirte Flüssigkeit weder Silberoxyd noch Salzsäure enthält. Die Flüssigkeit enthält jetzt statt der Salzsäure, Schwefelsäure; denn indem das Silberoxyd des schwefelsauren Silberoxyds mit der Salzsäure Chlorsilber und Wasser bildete, musste die mit demselben verbundene Schwefelsäure in Freiheit gesetzt werden. Um nun die Schwefelsäure zu entfernen, setzt man mit Wasser angerührten Baryt oder kohlen-sauren Baryt zu und filtrirt; wäre der Baryt im Ueberschuss (was man daran erkennt, dass die Flüssigkeit durch Schwefelsäure getrübt wird), so schlägt man denselben durch verdünnte Schwefelsäure nieder, so, dass eher die Schwefelsäure, als der Baryt in kleinem Ueberschuss sich befindet. Die Flüssigkeit enthält jetzt blos Wasserstoffsperoxyd und Wasser; um letzteres ganz oder doch grösstentheils zu entfernen, bringt man sie unter den Recipienten einer Luftpumpe über eine vitriolölhaltende Schaale: das Wasser verdampft vorzugsweise, und seine Dämpfe werden von dem Vitriolöl verschluckt, so dass die Verdampfung ununterbrochen fortgehen kann. Will man die Concentration sehr weit treiben, so muss man der Flüssigkeit ein paar Tropfen verdünnte Schwefelsäure zusetzen, weil ohne dieses das Wasserstoffsperoxyd schon dann zersetzt würde, wenn es noch viel Wasser beigemischt enthält. Wenn die Flüssigkeit das 475fache ihres Volumens Sauerstoffgas beim Zersetzen entwickelt, so darf sie nicht länger unter dem Recipienten gelassen werden, weil sie sonst als Ganzes im luftleeren Raum verdampfen würde.

Das möglichst wasserfreie Wasserstoffsperoxyd ist eine farblose, durchsichtige Flüssigkeit von 1.452 spec. Gewicht, ohne Geruch, von herbem, bitterem Geschmack, röthet Lacomus nicht, bleicht verschiedene Pflanzenfarben, macht die Oberhaut augenblicklich weiss und erregt nachher ein hefti-

ges Jucken. Es zersetzt sich in Berührung mit verschiedenen Körpern, Metallen (namentlich den edlen), Metalloxyden u. s. f., zum Theil mit ausserordentlicher Heftigkeit, unter Wärmeentwicklung, ja selbst unter Lichtentwicklung. Die Oxyde, namentlich der edlen Metalle, lassen, indem sie den überschüssigen Sauerstoff des Wasserstoffsperoxyds freimachen, zugleich ihren eigenen Sauerstoff fahren, und werden zu Metall reducirt. Andere Oxyde oder Superoxyde, wie z. B. Kali, Mangansperoxyd und mehrere andere, verlieren, indem sie diese Zersetzung bewirken, von ihrem eigenen Sauerstoff nichts, nehmen auch von dem aus dem Superoxyd entwickelten Sauerstoff nichts auf. — Mehrere Stoffe dagegen nehmen, indem sie das Wasserstoffsperoxyd zersetzen, den überschüssigen Sauerstoff desselben ganz oder theilweise auf, und werden daher durch dasselbe zu Basen, Säuren oder Superoxyden oxydirt, und man hat auf diese Weise einige Sauerstoffverbindungen hervorgebracht, die bis jetzt auf keinem andern Weg dargestellt werden konnten. — Eine gewisse höhere Temperatur zersetzt das Wasserstoffsperoxyd in Wasser und Sauerstoffgas. — Durch seine Verbindung mit gewissen Säuren, die nicht, wie es bei der schwefligen Säure, der Iodwasserstoffsäure, dem Schwefelwasserstoff der Fall ist, zersetzend auf dasselbe einwirken, erhält das Wasserstoffsperoxyd eine bedeutend grössere Stabilität, d. h. es ist in einer solchen Verbindung viel weniger leicht zersetzbar, so namentlich durch seine Verbindung mit Schwefel-, Phosphor-, Salz-, Salpeter-, Arsenik-, Oxal-, Wein-, Citronen- und Essig-Säure, während seine Zersetzbarkeit durch seine Berührung mit Salzbasen immer in höherem oder geringerem Grade vermehrt wird. In dieser Beziehung kommt daher dem Wasserstoffsperoxyd mehr ein *basischer* als ein saurer Charakter zu.

 Ver-

Verbindungen des Chlors, Broms, Jods, Fluors mit andern Elementen.

Es könnte hier zugleich auch von den Verbindungen des Cyans (Kohlenstickstoffs) mit andern Elementen die Rede seyn, insofern diese die grösste Analogie mit den Chlor - u. s. f. Verbindungen haben; in anderer Hinsicht ist es jedoch viel passender, die Cyanverbindungen erst nach den Verbindungen des Kohlenstoffs, bei denen des Stickstoffs, zu betrachten.

Das Chlor zeigt stärkere Verwandtschaften, als Brom und Jod, und verbindet sich mit allen übrigen Elementen *direct*, nur allein nicht mit dem Sauerstoff, Kohlenstoff und Stickstoff, mit welchen es auf Umwegen verbunden werden muss. Brom und Jod sind in ihren Verbindungen dem Chlor analog, doch verbinden sie sich, namentlich das Jod, unmittelbar nicht mit so vielen Elementen wie das Chlor. Jod zeigt z. B. keine merkbare Einwirkung auf Gold; auch sind die Verbindungen des Jods nicht so häufig von einer Wärme- und Licht-Entwicklung begleitet, wie die des Chlors und Broms.

Die Analogie dieser Körper besteht hauptsächlich darin, dass sich alle mit dem Sauerstoff des Sauerstoffgases oder der Luft *direct* nicht verbinden, wesswegen sie den nicht brennbaren Elementen beigezählt werden; dass sich aber alle, mit Ausnahme des Fluors, auf *indirectem* Weg mit dem Sauerstoff zu Säuren verbinden lassen; dass ferner alle, ohne Ausnahme, auch mit Wasserstoff Säuren bilden. Diese Elemente sind überdiess besonders geneigt, mit Metallen sich zu verbinden, und diese Verbindungen müssen wir ausführlicher betrachten, da sie mit andern sehr wichtigen chemischen Verhältnissen in einem engen Zusammenhang stehen.

Die meisten Metalle bilden, wie wir gesehen haben, mit Sauerstoff Salzbasen. Da nun das Chlor und die ana-

logen Elemente mit Wasserstoff Säuren bilden, so werden die Verbindungen des Chlors u. s. f. mit Metallen, sobald Wasser, das damit in Berührung kommt, sich zersetzt und durch seinen Wasserstoff das Chlor u. s. f. in Säure, durch seinen Sauerstoff das Metall in Salzbasis verwandelt, eine salzartige Natur erhalten.

Man wird daher diese wasserstoffsäuren Salze nicht nur auf die Weise darstellen können, dass man die Basis mit der Säure sättigt, sondern auch dadurch, dass man das Metall mit Chlor u. s. f. verbindet und die Verbindung mit Wasser behandelt. Gelingt es dann, die Säure aus dieser Verbindung durch die stärkere Affinität einer andern Säure auszutreiben, so erhält man zugleich ein Mittel, eine solche Wasserstoffsäure darzustellen, ohne dass man nöthig hätte, das Radical unmittelbar mit dem Wasserstoff zu verbinden; was in den meisten Fällen beschwerlich seyn würde. — So stellt man, um Chlorwasserstoffsäure (Salzsäure) zu erhalten, diese Säure nie auf die Weise dar, dass man Chlor unmittelbar mit Wasserstoff verbindet, sondern dadurch, dass man ein in der Natur vorkommendes Chlormetall, Chlornatrium (Kochsalz), mit Wasser behandelt, wodurch chlorwasserstoffsäures Natron entsteht, aus welchem Salz man durch Schwefelsäure, welche sich mit dem Natron verbindet und die Chlorwasserstoffsäure austreibt, letztere Säure in isolirtem Zustand erhält. Die beiden Operationen vereinigen sich in Eine, insofern man das Chlornatrium durch wasserhaltige Schwefelsäure zersetzt.

Diese Verwandtschaft des Chlors u. s. f. zu den Metallen, oder der Chlorwasserstoffsäure zu den Metalloxyden, gibt auch ein Mittel an die Hand, das Chlor u. s. f. mit Sauerstoff zu verbinden, was direct nicht möglich ist. Mehrere Metalloxyde werden, wenn man auf sie bei höherer Temperatur Chlor u. s. f. einwirken lässt, zersetzt, es bildet sich, unter Entwicklung von Sauerstoffgas, ein Chlormetall; der freiwerdende Sauerstoff kann sich aber in diesem Fall nicht mit Chlor u. s. f. verbinden, weil die Verbin-

dungen des Chlors mit Sauerstoff schon durch eine wenig erhöhte Temperatur zersetzt werden. Lässt man dagegen Chlor u. s. f. auf im Wasser aufgelöste, besonders auf stärkere Metalloxyde (Salzbasen), wie z. B. Kali, bei der gewöhnlichen Temperatur einwirken, so bildet sich ein Chlormetall (oder salzsaures Metalloxyd) und ein chlorsaures Metalloxyd; dasselbe geschieht bei Brom und Jod. — Man kann hier annehmen, dass ein Theil Chlor mit dem Metall eines Theils des Metalloxyds zu Chlormetall sich verbinde; welches durch das vorhandene Wasser sogleich in salzsaures Metalloxyd sich verwandelt, während der Sauerstoff des zersetzwerdenden Metalloxyds in seinem status nascens mit einem andern Theil Chlor zu einer Säure sich verbindet, die mit unzersetztem Metalloxyd ein chlorsaures Salz bildet; oder man kann annehmen, dass das gebildete Chlormetall als solches sich im Wasser löst, ohne sich durch eine Wasserzersetzung in salzsaures Metalloxyd zu verwandeln; oder endlich, dass ein Theil Chlor sich mit dem Wasserstoff eines Theils Wasser zu Salzsäure sich verbinde, dass der Sauerstoff dieses Wassers mit einem andern Theil Chlor, Chlorsäure bilde, und dass die so gebildeten Säuren, die Salzsäure und die Chlorsäure mit der Salzbasis sich zu Salzen verbinden.

Obgleich das Chlor mit Sauerstoff auch solche Verbindungen bildet, die *nicht saurer* Natur sind, so ist es doch einleuchtend, dass in *diesem* Fall nur eine *Säure* sich bilden kann, gerade weil die Affinität der Salzbasis zu einer Sauerstoffverbindung des Chlors, die also saurer Natur seyn muss (denn zu den Suboxyden des Chlors hat die Salzbasis keine Affinität), die Zersetzung mitbedingt. — Die übrigen Verbindungen des Chlors, das Chloroxydul, Chloroxyd, die Ueberchlorsäure gehen dann aus der Zersetzung der so gebildeten Chlorsäure unter bestimmten Umständen hervor: das Chloroxydul aus der Zersetzung des chlorsauren Kalis durch Salzsäure, von welcher ein Theil seinen Wasserstoff an einen Theil Sauerstoff der Chlorsäure abtrifft, welche dadurch zu Chloroxydulgas reducirt wird, das sich nebst dem Chlor der zersetzten Salzsäure entwickelt, während das Kali sich mit einem Theil unzersetzter

Salzsäure verbindet; das Chloroxydgas und die Ueberchlorsäure aus der Zersetzung der Chlorsäure des chlorsauren Kalis durch Schwefelsäure, einer Zersetzung, die derjenigen analog ist, welche die metallischen Suboxyde in Berührung mit Säuren erleiden, indem nemlich hier eine niederere Oxydationsstufe als die Chlorsäure, das Chloroxydgas entsteht, welches entweicht, und eine höhere, die Ueberchlorsäure, welche in Verbindung mit Kali tritt.

Auf dieser Neigung des Chlors u. s. f., sich mit Metallen zu verbinden, beruht nicht nur, wie so eben gezeigt wurde, die Möglichkeit, das Chlor u. s. f. selbst mit Sauerstoff zu verbinden, sondern auch die Möglichkeit, Metalle, namentlich solche, welche sehr wenig Affinität zu dem Sauerstoff haben, mit Sauerstoff zu verbinden. Alle Metalle welche mit Chlor u. s. f. sich verbinden, lassen sich dadurch mittelbar auch mit Sauerstoff verbinden, denn durch Wasserersetzung wird das Chlormetall in der Regel in ein im Wasser auflösliches chlorwasserstoffsäures Metalloxyd verwandelt, in ein Salz, aus welchem durch eine stärkere Basis, die sich mit der Wasserstoffsäure verbindet, das Metalloxyd in isolirtem Zustand erhalten werden kann. So lässt sich, wenigstens die gewöhnliche Verbindung des Goldes mit Sauerstoff direct nicht darstellen; wird aber das Gold mit Chlor verbunden (was durch blosses Erhitzen des Goldes in Chlorgas geschieht), die erhaltene Verbindung hierauf in Wasser gelöst und mit Bittererde digerirt, so scheidet sich Goldoxyd aus. Auf ähnliche Weise wird Platinoxid aus Chlorplatin erhalten. Ja selbst aus einigen im Wasser unauflöslichen Chlormetallen, wie dem Calomel (Chlorquecksilber), lässt sich durch Zusatz einer stärkeren Salzbasis (Kali), deren Metall sich mit dem Chlor verbindet, und deren Sauerstoff an das Quecksilber tritt, das Metalloxyd isolirt darstellen.

Um möglichen Missverständnissen zu begegnen, muss ich schon hier bemerken, dass in Beziehung auf das Verhalten der Wasserstoffsäuren zu den Salzbasen zwei verschiedene Ansichten aufgestellt werden können und wirklich aufgestellt werden.

1) Die Wasserstoffsäure verbindet sich, bei Gegenwart von Wasser, unmittelbar mit der Salzbasis und bildet ein wasserstoffsäures Salz.

2) Die Wasserstoffsäure verbindet sich nicht mit der Salzbasis, sondern ihr Wasserstoff bildet mit dem Sauerstoff der Basis Wasser, und ihr Radical mit dem Metall eine Verbindung, die als solche im Wasser gelöst bleibt, wenn sie überhaupt im Wasser löslich ist.

Der Kürze wegen will ich nur von dem Chlor sprechen; Alles gilt dann zugleich für die dem Chlor analogen Körper, namentlich Brom, Jod, Fluor, Cyan und selbst für Schwefel, Selen und Tellur.

Nach der erstern Ansicht muss man alle im Wasser lösliche Chlormetalle, sofern sie im Wasser gelöst sind, als salzsaure Metalloxyde (Salze) betrachten, denn zwischen einer Flüssigkeit, die Chlornatrium gelöst enthält und einer solchen, die dadurch entstanden ist, dass eine wässrige Lösung von Natron mit Salzsäure gesättigt wurde, ist keine Verschiedenheit wahrzunehmen. Man muss daher annehmen, dass wenn Chlornatrium im Wasser sich löst, es nicht als Chlornatrium, sondern nachdem es zuvor durch Wasserzersetzung in chlorwasserstoffsäures Natron verwandelt worden ist, als solches in der Auflösung sich befinde. Wird dann eine Salzauflösung dieser Art abgedampft, so werden Krystalle erhalten, die beim Erhitzen Wasser entwickeln oder nicht. Entwickeln sie kein Wasser, wie z. B. die Krystalle von Chlornatrium (Kochsalz), so stellen sie ein wahres Chlormetall dar, und man muss also annehmen, dass bei der Krystallisation des Salzes eine gegenseitige Zersetzung der Chlorwasserstoffsäure und des Metalloxyds statt finde, wobei Wasser und Chlormetall gebildet wird; entwickeln sie Wasser, so kann angenommen werden, dass ein Theil dieses Wassers nicht *als Wasser* in den Krystallen enthalten, sondern dass sein Wasserstoff mit Chlor zu Salz-

säure, sein Sauerstoff mit dem Metall zu Metalloxyd verbunden und dass nur der übrige Theil des Wassers als Krystallwasser des Salzes zu betrachten sey; diese Annahme ist dem Geist der ersteren Ansicht gemäss. — So gibt der krystallisirte chlorwasserstoffsäure Baryt beim Glühen 14.7 proc. Wasser; aber nur 7.3 proc. sind Krystallwasser, das übrige Wasser ist nicht als gebildetes Wasser, sondern als Wasserstoff mit Chlor zu Salzsäure und als Sauerstoff mit Baryum zu Baryt verbunden in dem Salz enthalten. — In manchen Fällen ist entschieden eine Verbindung der Wasserstoffsäure mit dem Metalloxyd nicht möglich, sondern der Wasserstoff der Säure verbindet sich mit dem Sauerstoff des Oxyds in dem Augenblick zu Wasser, in welchem Säure und Oxyd mit einander in Berührung kommen und das Radical der Säure verbindet sich mit dem Metall; — so entsteht bei der Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure auf Silberoxyd, Chlorsilber und Wasser.

Nach der zweiten Ansicht gibt es keine chlorwasserstoffsäure Metalloxyde; alle Chlormetalle, die sich im Wasser lösen, lösen sich als Chlormetalle im Wasser auf, ohne dass sie durch Wasserzersetzung zuvor in chlorwasserstoffsäure Salze verwandelt werden. Erst dann, wenn auf eine solche Lösung eine stärkere Sauerstoffsäure einwirkt, wird das Wasser zersetzt, sein Wasserstoff verbindet sich mit dem Chlor zu Salzsäure, und sein Sauerstoff mit dem Metall zu Oxyd, das mit der Sauerstoffsäure zu Salz sich verbindet. Wird dagegen eine stärkere Wasserstoffsäure zugesetzt, so ist anzunehmen, dass diese ihren Wasserstoff an das mit dem Metall verbundene Radical abtrete, während ihr eigenes Radical sich mit dem Metall verbindet. Da nun, wie schon bemerkt wurde, zwischen einer Flüssigkeit, welche ein Chlormetall gelöst enthält, und einer solchen, die dadurch entstanden ist, dass die Salzbasis des Chlormetalls, z. B. ein im Wasser gelöstes Alkali, mit wässriger Chlorwasserstoffsäure gesättigt wird, keine Verschiedenheit wahrgenommen werden kann,

so muss in dieser Ansicht auch angenommen werden, dass in dem Augenblick, wo eine Basis mit einer Wasserstoffsäure gesättigt wird, der Wasserstoff der Säure mit dem Sauerstoff der Basis Wasser, und das Radical der Säure mit dem Metall der Basis eine Verbindung bilde, die als solche im Wasser gelöst bleibt; dass also z. B., wenn wässrige Salzsäure mit in Wasser gelöstem Kali gesättigt wird, Wasser und Chlorkalium gebildet werde, das als solches im Wasser gelöst ist.

Jede dieser beiden Ansichten hat ihre Licht- und Schatten-Seite; die erstere erscheint einfacher bei den Verbindungen der Wasserstoffsäuren mit den schwächeren Salzbasen z. B. den Erden, Verbindungen, welche durch höhere Temperatur in entweichende Wasserstoffsäure und zurückbleibendes Metalloxyd (Erde) zersetzt werden. — Wenn man z. B. eine Auflösung von chlorwasserstoffsaurer Bittererde abdampft, so entweicht schon beim blossen Abdampfen etwas Chlorwasserstoffsäure und es fällt Bittererde nieder. Wollte man in diesem Fall annehmen, dass nicht chlorwasserstoffsäure Bittererde, sondern Chlormagnesium in der Flüssigkeit aufgelöst sey, so müsste zugleich angenommen werden, dass während des blossen Abdampfens Wasser *zersetzt* werde, um Chlorwasserstoffsäure und Bittererde zu *bilden*, das doch beim Zusatz von wässriger Chlorwasserstoffsäure zu Bittererde hätte *gebildet werden müssen*, um Chlormagnesium entstehen zu lassen. Eine solche Wasserzersetzung müsste ferner beim stärkeren Erhitzen der Verbindung angenommen werden, weil diese sich zuletzt in entweichende Chlorwasserstoffsäure und in Bittererde zersetzt, welcher nur sehr wenig Chlormagnesium beigemischt ist. — Dass aber auf der andern Seite einige Verbindungen von Chlorwasserstoffsäure mit Salzbasen schon durch blosse Krystallisation Chlormetalle geben, wie z. B. die Verbindungen der Chlorwasserstoffsäure mit Kali und Natron, sowie, dass sich die Chlorwasserstoffsäure mit einigen Metalloxyden (Silberoxyd, Quecksilberoxydul) unmittelbar in Chlormetall und Wasser zersetzt, spricht mehr für die letztere Ansicht.

Die Richtigkeit der ersten oder der zweiten Ansicht ist

durch keinen Versuch bestimmt entschieden; es ist möglich, dass für gewisse Fälle die erste, für andere die zweite die richtige ist, d. h. dass einige Chlormetalle als Chlormetalle, andere als salzsaure Metalloxyde im Wasser sich lösen; für die Erklärung der Erscheinungen ist es gleichgültig, welcher Ansicht man huldigt, und ich werde in einzelnen Fällen diejenige zu Grund legen, welche zur Erklärung eines Processes die bequemste ist; es ist immer sehr leicht, die nach der einen Ansicht gegebene Erklärung in diejenige zu verwandeln, welche die andere Ansicht fordern würde.

Wir haben gesehen, dass die grosse Neigung des Chlors u. s. f., sich mit solchen Elementen zu verbinden, welche mit Sauerstoff Salzbasen bilden, ein Mittel darbietet, diese Körper, und das Chlor selbst, mit Sauerstoff verbunden zu erhalten. Das Chlor u. s. f. verbindet sich aber auch direct mit mehreren Körpern, die mit Sauerstoff keine Salzbasen, sondern Säuren bilden; solche Körper sind: Bor, Phosphor, Selen, Arsenik; alle diese Verbindungen werden durch Wasser zersetzt, aber dann entstehen zwei Säuren, und zwar wird das Chlor u. s. f., das weit mehr geneigt ist, mit Wasserstoff als mit Sauerstoff sich zu verbinden, mit dem Wasserstoff des Wassers eine Wasserstoffsäure, der mit dem Chlor verbundene Körper dagegen mit dem Sauerstoff des Wassers eine Sauerstoffsäure bilden. Da nun Säuren gegen Säuren keine merkbare Affinität äussern, so wird man diese Säuren, die sich gewöhnlich in Absicht auf Verflüchtbarkeit sehr verschieden verhalten, meistens leicht in isolirtem Zustand erhalten können. — So erhält man Jodwasserstoffsäure (neben phosphoriger Säure), indem man Jod, Phosphor und Wasser erwärmt; phosphorige Säure oder Phosphorsäure, indem man Chlorphosphor mit Wasser zusammenbringt, und die gebildete Chlorwasserstoffsäure durch gelindes Erwärmen verflüchtigt; Chlorbor, Chlorarsenik geben mit Wasser Salzsäure, und Borsäure oder arsenige Säure.

Aus dem bisher Gesagten ergibt sich, dass die Fähig-

keit des Chlors, Broms, Jods, mit der Mehrzahl der übrigen Elemente direct sich zu verbinden, zunächst, unter Vermittlung des Wassers, dazu benützt werden kann, diese Elemente mit Sauerstoff, das Chlor, Brom und Jod aber mit Wasserstoff zu verbinden. Bildet das Element, mit welchem das Chlor u. s. f. verbunden wird, mit Sauerstoff eine Salzbasis, so erhält man, durch Wasserzersetzung, ein wasserstoffsäures Salz, in welchem die Basis mit der Säure innig verbunden ist und aus welchem man die Wasserstoffsäure nur durch eine stärkere Säure, die sich mit der Basis verbindet, die Basis aber nur durch eine stärkere Basis, die sich mit der Wasserstoffsäure verbindet, isolirt erhalten kann. — In der Ansicht, welche die Existenz der wasserstoffsäuren Salze läugnet, erhält man eine Chlor - Brom - oder Jod-Verbindung, die nur unter Einwirkung einer stärkeren wässrigen Säure oder Basis, welche durch ihre Affinität zu Salzbasen oder Säuren die Zersetzung des Wassers determiniren, zersetzt wird. Wenn z. B. im Wasser gelöstes Chlornatrium durch Schwefelsäure zersetzt wird, so sagt man: die Neigung der Schwefelsäure, sich mit Natron zu verbinden, macht, dass das Natrium auf Kosten des Sauerstoffs des Wassers zu Natron oxydirt wird, wobei dann der aus dem Wasser frei werdende Wasserstoff mit dem Chlor zu Salzsäure sich verbindet, welche der stärkern Schwefelsäure weichen muss und sich gasförmig entwickelt. — Bildet aber das mit Chlor u. s. f. verbundene Element mit Sauerstoff eine Säure, so erhält man, indem die Verbindung durch Wasser zersetzt wird, zwei Säuren, welche gewöhnlich beide zugleich durch blosses Erwärmen, welches die eine verflüchtigt, die andere nicht, isolirt erhalten werden können.

Sollen also die Verbindungen des Chlors, Broms, Jods, Fluors mit Wasserstoff dargestellt werden, so kann dieses auf folgende Weisen geschehen:

a) Man verbindet diese Elemente mit einem Metall, das mit Sauerstoff eine Salzbasis bildet und zersetzt die Verbindung durch eine stärkere *wasserhaltige* Säure. — Durch *wasserfreie*,

Sauerstoffsäuren lassen sich die Chlormetalle u. s. f. bei keiner Temperatur zersetzen, wenn diese Säuren selbst, wie die Kieselsäure, Borsäure, durch höhere Temperatur nicht zersetzt werden. Wird aber eine solche wasserfreie Sauerstoffsäure durch höhere Temperatur in Sauerstoffgas und in eine niederere Oxydationsstufe zersetzt, so kann sie allerdings die Chlormetalle u. s. f. zersetzen. — So wird Chlornatrium durch wasserfreie Schwefelsäure bei Einwirkung einer wenig erhöhten Temperatur in schwefelsaures Natron, schwefligsaures- und Chlor-Gas zersetzt, indem ein Theil Schwefelsäure in schwefligsaures Gas und Sauerstoff zerfällt, welcher letztere das Natrium zu Natron oxydirt, das mit einem anderen Theil unzersetzter Schwefelsäure sich verbindet, während das Chlor des Chlornatriums neben schwefligsaurem Gas entweicht. — Treibt man aber durch ein glühendes Gemenge von Chlornatrium und wasserfreier Säure z. B. Kieselsäure, welches für sich unzersezt bleibt, Wasserdämpfe, so tritt gleichfalls eine Zersetzung ein, es bildet sich kieselsaures Natron und Chlorwasserstoffsäure, indem der Sauerstoff des Wassers mit dem Natrium zu Natron, und der Wasserstoff mit dem Chlor zu Chlorwasserstoffsäure sich verbindet. — Diese Methode, die Wasserstoffsäuren des Chlors u. s. f. durch Zersetzung der Verbindungen dieser Elemente mit Metallen mittelst einer stärkeren wasserhaltigen Säure darzustellen, wird jedoch blos zur Darstellung der Chlor- und Fluor-Wasserstoffsäure angewendet, wo man überdiess nicht nöthig hat, ein solches Chlor- oder Fluor-Metall aus seinen Bestandtheilen erst zusammenzusetzen, da das Chlornatrium (Kochsalz) in ungeheurer Menge in der Natur verbreitet ist, und das Fluor ohnediess isolirt nicht erhalten werden kann, seine Verbindung mit einem Alkalimetall, dem Calcium (Flussspath), dagegen das hauptsächlichste Vorkommen des Fluors in der Natur ist. Durch Zersetzung von Chlornatrium und Fluorcalcium mittelst wasserhaltiger Schwefelsäure erhält man Chlor- oder Fluor-Wasserstoffsäure, und im ersten Fall bildet sich schwefelsaures Natron, im zweiten schwefelsaurer Kalk. — Die Brom- und Jod-Wasserstoffsäure wird aus Brom- und Jod-Metallen durch Zersetzung mittelst wasserhaltiger Sauerstoffsäuren desswegen nicht leicht dargestellt, weil das Brom und Jod mit dem Wasserstoff

eine viel weniger innige Verbindung eingehen, als Chlor und Fluor; die Brom- und Jod-Wasserstoffsäure treten einen Theil oder die ganze Menge ihres Wasserstoffs so gerne an einen Theil Sauerstoff der oxydirten Körper, namentlich der Sauerstoffsäuren, ab. So würde man durch Zersetzung von Jodnatrium mittelst Schwefelsäure nicht Jodwasserstoffsäure, sondern Jod erhalten, indem die Jodwasserstoffsäure durch Schwefelsäure in Jod, Wasser und schweflige Säure zersetzt wird. Selbst die wässrige Phosphorsäure, deren Sauerstoff doch in so inniger Verbindung mit dem Phosphor sich befindet, dass sie durch Glühhitze nicht zersetzt wird, würde einen Theil der aus Jodnatrium ausgeschiedenen Jodwasserstoffsäure zersetzen, es würde sich phosphorige Säure, Wasser und Jod bilden, welches mit der unzersetzten Jodwasserstoffsäure, zu jodhaltender Jodwasserstoffsäure (hydriodiger Säure) sich verbinden würde. — Aehnliche Zersetzungen, jedoch in weit geringerem Grade, treten bei der Einwirkung von Säuren auf Brommetalle ein, daher diese Methode zur Darstellung der Bromwasserstoffsäure eher anwendbar ist.

b) Man verbindet diese Körper mit solchen Elementen, welche mit Sauerstoff Säuren bilden. — Diese Methode wird blos zur Darstellung der Brom- und Jod-Wasserstoffsäure in Anwendung gebracht, ob sie gleich auch zur Darstellung der Chlorwasserstoffsäure gebraucht werden könnte, die aber durch die Methoden^{n^o.a.} viel bequemer erhalten wird. — Man erwärmt Brom und Jod mit Phosphor und wenig Wasser; es bildet sich Brom und Jod-Wasserstoffsäure, die in Gasform entweichen, während phosphorige Säure zurückbleibt.

c) Indem man diese Körper unmittelbar mit dem Wasserstoff des Wasserstoffgas verbindet. — Diese Methode wird zur Darstellung dieser Wasserstoffsäuren nie angewendet aus Gründen, die von selbst einleuchten. Am leichtesten wäre sie für das Chlor ausführbar, weil dieses, schon bei gewöhnlicher Temperatur, unter Einwirkung des Tageslichts langsam, bei Einwirkung des Sonnenlichts aber augenblicklich, unter Feuerentwicklung und Verpuffung, mit dem Wasserstoffgas zu salzsauerm Gas sich verbindet. Jod, Brom und Wasserstoffgas dagegeu verbinden sich erst bei höherer Temperatur, wenn man z. B.

Joddämpfe und Wasserstoffgas durch eine glühende Porzellanröhre leitet, oder in das mit Bromdampf beladene Wasserstoffgas eine glühende Eisenstange bringt, in welchem Fall sich, jedoch bloß am Umfang der Stange, Bromwasserstoffsäure bildet.

d) Indem man diese Körper mit einer schwächeren Wasserstoffsäure in Berührung bringt, welche ihren Wasserstoff an sie abtritt. — So verwandelt sich Chlor in Berührung mit Brom-Jod-Schwefel-Wasserstoffsäure, in Salzsäure unter Ausscheidung von Brom, Jod, Schwefel; Brom in Berührung mit Jod- oder Schwefel-Wasserstoffsäure in Bromwasserstoffsäure, unter Ausscheidung von Jod oder Schwefel; Jod in Berührung mit Schwefelwasserstoffsäure in Jodwasserstoffsäure, unter Ausscheidung von Schwefel. — Diese Methode wird bloß zur Darstellung der Jodwasserstoffsäure angewendet, indem man in Jod, das in Wasser vertheilt ist, Schwefelwasserstoffgas streichen läßt.

Ueberhaupt aber entstehen die Wasserstoffsäuren des Chlors, Broms, Jods, indem man diese Körper auf verschiedene wasserstoffhaltige Verbindungen, wie Phosphorwasserstoffgas, Ammoniak, verschiedene organische Verbindungen, wie Alkohol, Aether, flüchtige Oele u. s. f. einwirken läßt, nur erhält man sie in diesen Fällen theils nicht in freiem Zustand, — wie z. B. bei der Einwirkung von Chlor auf Ammoniak, wobei, durch Zersetzung eines Theils des Ammoniaks, Chlorwasserstoffsäure und Stickgas sich bildet, welches letztere gasförmig entweicht, während die gebildete Säure mit unzersetztem Ammoniak zu Salz sich verbindet; — theils nicht rein genug. — Die Wirkung des *Bleichens* selbst, welche dem Chlor in so ausgezeichnetem Grad zukommt, beruht auf nichts Anderem, als auf der grossen Verwandtschaft des Chlors zum Wasserstoff, welche macht, dass das Chlor mit dem Wasserstoff der organischen färbenden Materie sich zu Salzsäure verbindet, wodurch diese Materie eine solche Veränderung in ihrer Zusammensetzung erleidet, dass sie aufhört, gefärbt zu erscheinen. — Höchst wahrscheinlich ist die zerstörende Wirkung, welche das Chlor auf Ansteckungstoffe ausübt, derselben Ursache zuzuschreiben.

Chlor, Brom und Jod gehen auch selbst unter einander Verbindungen ein, die durch Wasser zersetzt werden, wobei nur Säuren entstehen können. Das Chlor bemächtigt sich des Wasserstoffs, das Brom und Jod des Sauerstoffs des Wassers, wenn letztere mit Chlor verbunden sind. Eine Verbindung von Brom und Jod löst sich, ohne dass durch Wasserzersetzung Säuren gebildet werden, im Wasser zu einer braunrothen Flüssigkeit auf; durch Einwirkung des Sonnenlichts wird aber die Flüssigkeit entfärbt und Bromwasserstoffsäure und Jodsäure gebildet.

Die Neigung des Chlors, sich mit Metallen zu verbinden, hat zu einer sehr unerwarteten Entdeckung geführt, zu der Darstellung der *Metalle der Erden im isolirten Zustand*. Das Chlor vermag zwar für sich den Sauerstoff aus den Erden nicht auszutreiben, wie es aus den Alkalien, zu deren Metallen es eine grössere Affinität als der Sauerstoff hat, den Sauerstoff in der Glühhitze wirklich austreibt (vgl. S. 79.): mengt man aber eine Erde mit Kohle, die ebenfalls für sich der Erde den Sauerstoff nicht zu entziehen vermag, so wirken diese beiden Elemente vereint, bei hoher Temperatur zersetzend auf die Erde ein: das Chlor verbindet sich mit dem Metall der Erde und die Kohle mit dem Sauerstoff derselben; das erhaltene Chlormetall aber tritt an ein anderes, auf gewöhnlichem Wege darstellbares Metall sein Chlor ab und dadurch lässt sich das Metall der Erde isolirt erhalten. — So erhält man z. B. aus einem glühenden Gemenge von Alaunerde und Kohle, durch welches man trockenes Chlorgas leitet, Chloraluminium, das durch Kalium in Chlorkalium und in Aluminium zersetzt werden kann. Kaltes Wasser löst das Chlorkalium mit Zurücklassung des Aluminiums auf.

Das Chlor, Brom, Jod und Fluor verbindet sich, gerade wie der Sauerstoff, mit mehreren metallischen und nicht-metallischen Körpern in mehr als einem Verhältniss, und zwar entsprechen gewöhnlich den verschiedenen, sowohl basischen als sauren Verbindungen des Sauerstoffs, Verbin-

dungen des Chlors, d. h. wenn eine solche Chlorverbindung durch Wasser zersetzt wird, so bemächtigt sich das Chlor des Wasserstoffs des Wassers und der Sauerstoff bildet mit dem brennbaren Element, Oxydul, Oxyd oder Säure, (und zwar eine Säure von geringerem oder grösserem Sauerstoffgehalt, wenn überhaupt das brennbare Element mit Sauerstoff solche verschiedene Säuren zu bilden vermag), je nach der Natur des mit dem Chlor u. s. f. verbundenen Elements, und nach der Quantität, in welcher dasselbe mit dem Chlor verbunden ist. Es kann auch der Fall eintreten, dass sich ein Theil des brennbaren Elements, ohne mit Sauerstoff verbunden zu werden, ausscheidet. — So gibt es einen Chlorphosphor, der durch Wasser in Salzsäure und phosphorige Säure, einen andern, der in Salzsäure und Phosphorsäure zersetzt wird; es gibt ein Chloreisen, das mit Wasser Salzsäure und Eisenoxydul, ein anderes, das Salzsäure und Eisenoxyd gibt; es gibt ein Chlorchrom, das durch Wasser in Salzsäure und Chromoxydul, ein anderes, das in Salzsäure und Chromsäure sich zersetzt; ein Fluormangan, das mit Wasser Flusssäure (Fluorwasserstoffsäure) und Manganoxydul, ein anderes, das Flusssäure und Mangansäure bildet u. s. f. Immer geht bei diesen Zersetzungen der Wasserstoff und Sauerstoff des Wassers ganz auf, d. h., es entwickelt sich weder Wasserstoffgas noch Sauerstoffgas; auch tritt die ganze Menge der mit einander verbundenen Elemente mit dem Sauerstoff und Wasserstoff in Verbindung. Nur bei dem der unterschwefligen Säure proportionalen Chlorschwefel scheidet sich ein Theil des Schwefels aus, weil die durch den Sauerstoff des Wassers gebildete unterschweflige Säure isolirt nicht bestehen kann, sondern sich in Schwefel und schweflige Säure zersetzt. Ausser diesem Chlorschwefel gibt es aber noch eine andere, ganz isolirt dastehende, Verbindung des Chlors mit Schwefel, die bei gleicher Menge von Chlor, mehr Schwefel enthält, und keiner bekannten Oxydationsstufe des Schwefels entspricht; diese zersetzt sich durch Wasser gleichfalls in Salzsäure, schweflige Säure und eine grössere Menge von Schwefel.

Die verschiedenen Verbindungen, welche das Chlor, Brom, Jod, Fluor, Cyan mit einem und demselben Element bilden, werden bisweilen auf eine Weise von einander unterschieden, die

derjenigen analog ist, welcher man sich zur Unterscheidung der verschiedenen Sauerstoffverbindungen, insofern diese die Natur von Salzbasen oder von Superoxyden haben, bedient. Man setzt den Namen des Elements, mit welchem sich diese Körper verbinden, voran und verbindet denselben mit dem Namen eines der genannten Elemente, Chlor, Brom u. s. f., dem man zuvor die Sylbe *ür*, oder die Sylbe *id* angehängt hat. Die Sylbe *ür* entspricht derjenigen Sauerstoffsäure oder Basis, welche die geringere, die Sylbe *id* aber derjenigen, welche die grössere Sauerstoffmenge enthält. — So bezeichnet *Phosphorchlorür* diejenige Verbindung des Phosphors mit Chlor, welche der phosphorigen Säure entspricht, d. h. welche durch Wasser in Salzsäure und phosphorige Säure zersetzt wird; *Phosphorchlorid* aber diejenige Verbindung, welche der Phosphorsäure entspricht. *Eisenchlorür* ist die dem Eisenoxydul, *Eisenchlorid* die dem Eisenoxyd entsprechende Verbindung. — Reicht man mit dieser Bezeichnungsweise nicht aus, gibt es z. B. drei solcher Verbindungen, welche den Sauerstoffverbindungen entsprechen, so bezeichnet man diejenige Verbindung, welche die grösste Menge von Chlor, Brom u. s. f. enthält, auf die Weise, dass man vor den Wortlaut, der sich in *id* endigt, noch das Wort *Super* setzt. — So ist z. B. Manganfluorür die dem Manganoxydul, Manganfluorid die dem Manganoxyd, *Mangansuperfluorid* aber die der Mangansäure entsprechende Verbindung des Fluors mit Mangan, d. h. diejenige, welche durch Wasser in Fluorwasserstoffsäure und Mangansäure zersetzt wird. — Will man aber eine Verbindung eines der Elemente Chlor, Brom u. s. f. mit einem andern überhaupt, ohne Rücksicht auf die relative Menge, in welcher sich beide verbinden, bezeichnen, so pflegt man den Namen dieser Elemente, Chlor, Brom u. s. f. voranzustellen; — so sagt man z. B. Chlorquecksilber, wenn man eine Verbindung von Chlor mit Quecksilber überhaupt bezeichnen und es unentschieden lassen will, ob die Verbindung Quecksilber-Chlorür (Calomel) oder Quecksilber-Chlorid (Sublimat) sey. — Eine bestimmtere Art, diese verschiede-

nen Verbindungen von einander zu unterscheiden, werden wir später bei der Lehre von dem Mischungsgewicht kennen lernen.

Wir haben gesehen, dass zwar die Mehrzahl der Elemente schon durch das Brennen an der Luft mit Sauerstoff verbunden werden kann, dass jedoch dieses bei einigen, sowohl nicht-metallischen als metallischen, nicht möglich ist. Diese Lücke nun wird durch das Chlor und die verwandten Körper grösstentheils ausgefüllt, indem diese Elemente, die mit dem Sauerstoff der Luft direct nicht verbindbar sind, dadurch, dass sie auf andere Oxyde zersetzend einwirken, die durch Brennen ihrer brennbaren Elemente an der Luft entstehen können, nicht nur selbst mit Sauerstoff verbunden, sondern auch zur Darstellung anderer Sauerstoffverbindungen benützt werden können, welche durch unmittelbare Verbindung ihrer Radicale mit dem Sauerstoff der Luft oder des Sauerstoffgases nicht hervorgebracht werden. — So lassen sich namentlich, wie schon gezeigt wurde, die edlen Metalle, Gold, Platin mit Sauerstoff, durch Vermittlung des Chlors, verbinden; nur das Silber macht hiervon eine Ausnahme, insofern das Chlorsilber durch andere oxydirte Salzbasen, die ihren Sauerstoff an das Silber abzugeben hätten, bei der gewöhnlichen Temperatur nicht zersetzt wird, und andererseits eine Verbindung des Silbers mit Sauerstoff bei höherer Temperatur nicht möglich ist. Wäre es aber möglich, ein Fluorsilber aus Fluor und Silber darzustellen, so würde aus diesem, da es im Wasser, sey es nun als Fluorsilber oder als fluorwasserstoffsäures Silberoxyd, löslich ist und durch Salzbasen zersetzt wird, Silberoxyd erhalten werden können. Auch gewisse Oxydationsstufen verschiedener Elemente, die durch das Brennen dieser letzteren an der Luft nicht erhalten werden, wenn sich gleich jene Elemente dabei mit Sauerstoff verbinden, lassen sich durch Vermittlung des Chlors u. s. f. darstellen. So erhält man Arseniksäure, wenn man Chlor in mit Wasser gemengte arsenige Säure streichen lässt, wobei Salzsäure und Arseniksäure gebildet wird; Quecksilberoxydul, wenn man Chlorquecksilber mit dem geringsten Chlorgehalt mit wässrigem Kali übergiesst, wobei sich Quecksilberoxydul und Chlorkalium bildet; Chromsäure, Mangansäure u. s. f. aus Chlorchrom, Fluormangan. — Dass hiebei immer der Sauerstoff des

Was-

Wassers oder eines Metalloxyds es ist, welcher die Oxydation bewirkt, und dass die oxydirende Wirkung des Chlors nur eine mittelbare ist, indem es nemlich durch seine Verwandtschaft zum Wasserstoff oder zu den Metallen, die Zersetzung des Wassers oder der Metalloxyde veranlasst, versteht sich von selbst.

Von allen Elementen können also blos der Stickstoff, das Fluor und das Silber durch die bisher beschriebenen Methoden nicht mit Sauerstoff verbunden werden. — Auf welche Weise der Stickstoff mit dem Sauerstoff verbunden werden könne, wird später gezeigt werden; das Silber lässt sich leicht durch Säuren, namentlich durch Salpetersäure und Schwefelsäure oxydiren (vergl. S. 73.), und aus dem so gebildeten salpetersauren oder schwefelsauren Silbersalz lässt sich das Silberoxyd durch ein Alkali, welches mit der Säure eine auflösliche Verbindung bildet, z. B. Kali, Natron, Kalk u. s. f. isolirt erhalten. — Eine Verbindung des Fluors mit Sauerstoff ist noch nicht dargestellt worden und wird auch nicht früher dargestellt werden können, als bis es gelungen seyn wird, das Fluor isolirt darzustellen.

Die Verbindungen des Chlors u. s. f. mit Kohlenstoff und Stickstoff lassen sich nicht direct, sondern nur auf Umwegen erhalten; ich werde später auf dieselben zurückkommen. Von Verbindungen des Fluors weiss man bis jetzt sehr wenig; man kennt nur seine Verbindungen mit Wasserstoff, Bor, Silicium und den Metallen. Die Ursache davon ist die, dass es noch nicht gelungen ist, das Fluor selbst isolirt darzustellen, wovon der Grund gewiss allein darinn zu suchen ist, dass es kein taugliches Gefäss gibt, welches das Fluor aufzunehmen vermöchte, ohne dass dieses mit der Substanz, aus welcher das Gefäss besteht, oder einem Theil derselben sich verbände. Gläserne oder porzellanene Gefässe, die Kieselsäure in ihrer Mischung enthalten, können nicht gebraucht werden, denn das Fluor würde sich augenblick-

lich mit dem Silicium der Kieselsäure verbinden und den Sauerstoff derselben frei machen; zersetzen ja sogar Fluorwasserstoffsäure und Kieselsäure einander augenblicklich in Wasser und Fluorsilicium, eine Eigenschaft, worauf das Aetzen in Glas mittelst Flusssäure beruht; metallene Gefässe würden eben so wenig gebraucht werden können, weil sich das Fluor mit dem Metall verbinden würde. — Nicht besser würde es übrigens um unsere Kenntniss von den Eigenschaften des Chlors stehen, wenn wir uns zur Darstellung desselben metallener Gefässe bedienen müssten, weil das Chlor mit allen Metallen sich verbindet. Glücklicherweise stehen uns hierzu gläserne und porzellanene Gefässe zu Gebot, welche keine Einwirkung auf das Chlor zeigen und daher die Untersuchung der Eigenschaften desselben gestatten.

Darstellung des Chlors, Broms, Jods, und der Verbindungen dieser Elemente mit den bereits betrachteten Elementen, nemlich dem Sauerstoff und Wasserstoff.

1. *Darstellung des Chlors, Broms, Jods.*

a) *Chlor.* Das Chlor findet sich im Kochsalz, welches eine Verbindung des Chlors mit einem Alkalimetall, dem Natrium ist und in der Natur in ungeheurer Menge, theils fest (Steinsalz), zum Theil in Würfeln krystallisirt, theils in Wasser gelöst vorkommt. Es gibt kein einziges Element, welches mit dem Natrium des Kochsalzes sich zu verbinden und das Chlor auszutreiben im Stande wäre; das Chlor hat zu den Alkalimetallen eine grössere Affinität als selbst der Sauerstoff, indem es aus dem Natriumoxyd in der Glühhitze den Sauerstoff als Sauerstoffgas austreibt, und sich mit dem Natrium verbindet. Man bringt daher das Chlor des Chlornatriums zuerst in Verbindung mit Wasserstoff und scheidet

dann aus dieser das Chlor aus. Wie mittelst einer stärkeren wässrigen Sauerstoffsäure, namentlich Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure aus Chlornatrium erhalten werden könne, ist bereits angedeutet worden und wird nachher specieller erörtert werden. Aus der Chlorwasserstoffsäure aber stellt man das Chlor auf die Weise dar, dass man Sauerstoff *in seinem status nascens* auf diese Säure einwirken lässt, wobei der Sauerstoff mit dem Wasserstoff der Säure zu Wasser sich verbindet und das Chlor in Freiheit gesetzt wird, welches sich, zumal bei gelindem Erwärmen, gasförmig entwickelt. Sauerstoffgas wirkt, wenigstens bei gewöhnlicher Temperatur und ohne Mitwirkung von elektrischen Schlägen, nicht zersetzend auf chlorwasserstoffsäures Gas ein. — Man erhält daher Chlor, wenn man auf wässrige Chlorwasserstoffsäure ein Superoxyd, z. B. Mangansuperoxyd, einwirken lässt. Wir können uns vorstellen, das Mangansuperoxyd bestehe aus Manganoxydul und aus überschüssigem Sauerstoff: kommt nun das Superoxyd mit der Chlorwasserstoffsäure in Berührung, so verbindet sich das Manganoxydul mit einem Theil der Säure zu chlorwasserstoffsäurem (salzsaurem) Manganoxydul, während der überschüssige Sauerstoff in seinem status nascens mit dem Wasserstoff eines andern Theils der Salzsäure zu Wasser sich verbindet und das Chlor dieses Theils in Freiheit setzt; man erhält daher salzsaures Manganoxydul (Chlormangan), Wasser und freies Chlor. Ueber Quecksilber kann das Chlorgas nicht aufgefangen werden, weil es mit diesem Metall schon bei gewöhnlicher Temperatur eine Verbindung eingeht; man fängt es daher über warmem Wasser auf, weil dieses, weniger als kaltes, dasselbe verschluckt. — Will man das Chlorgas vollkommen trocken haben, so leitet man das Gas zuerst durch eine Röhre, die eine Substanz enthält, welche den Wasserdampf begierig aufnimmt, wie z. B. Chlorcalcium, und führt dann das Gas auf den Boden einer trockenen Flasche. Die atmosphärische

Luft wird durch das schwere Chlorgas aus der Flasche ausgetrieben, und man lässt letzteres so lange in die Flasche treten, bis die Luft ganz ausgetrieben ist, was man an der Farbe des Gases im Hals der Flasche erkennt; dann zieht man die Röhre heraus und verschliesst die Flasche sogleich mit einem gut eingeriebenen Glasstöpsel. — Im Kleinen stellt man das Chlor am bequemsten aus Mangansuperoxyd dar, welches man mit wässriger Salzsäure übergiesst und erwärmt. Man kann aber die beiden Prozesse, durch deren ersten aus dem Kochsalz Salzsäure, und durch deren zweiten aus der Salzsäure Chlor dargestellt wird, mit einander verbinden, indem man in einer geräumigen Retorte ein Gemeng von 60 Kochsalz und 44 gutem Braunstein mit einem Gemisch von 98 Vitriolöl und 50 Wasser übergiesst und allmählig erwärmt, bis die Masse trocken ist. Bei diesen quantitativen Verhältnissen ist die Menge der Schwefelsäure genau hinreichend, mit dem durch Wasserzersetzung gebildeten Natron des Kochsalzes neutrales schwefelsaures Natron, und mit dem Manganoxydul des Superoxyds neutrales schwefelsaures Manganoxydul zu bilden, während der überschüssige Sauerstoff des Superoxyds genau hinreicht, den Wasserstoff der ganzen aus dem Kochsalz darstellbaren Salzsäuremenge in Wasser zu verwandeln, wodurch mithin die ganze in dem Kochsalz enthaltene Menge von Chlor als Chlorgas in Freiheit gesetzt wird. Nimmt man eine grössere Menge Schwefelsäure, namentlich so viel, dass saures schwefelsaures Natron entstehen kann, so wird die Entwicklung des Chlorgases jedenfalls bedeutend beschleunigt, und eine mässige Erwärmung reicht dann schon zur gänzlichen Austreibung des Chlors hin. Stellt man dagegen das Chlor aus Salzsäure und Braunstein dar, so wird nur die Hälfte des in der Salzsäure enthaltenen Chlors als Chlorgas frei; die andere Hälfte tritt als Salzsäure mit dem Manganoxydul (oder als Chlor mit dem Manganmetall) in Verbindung.

1 Maass Wasser verschluckt bei der gewöhnlichen Temperatur ungefähr 2 Maasse Chlorgas. Das wässrige Chlor (Chlorwasser) ist eine gelbliche Flüssigkeit vom Geruch des Chlors und von herbem, nicht saurem Geschmack. Es muss im Dunklen aufbewahrt werden, weil es sich am Licht in

Salzsäure und Sauerstoffgas zersetzt. Es gefriert ungefähr bei 0° , wobei sich Chlorhydrat und Eis bildet, das frei von Chlor ist. Mit wenig Wasser verbindet sich das Chlor schon etwas über 0° zu einer festen, gelben, krystallinischen Masse, welche Chlorhydrat ist. Wird Chlorhydrat in einer an beiden Enden zugeschmolzenen Röhre bis auf 38° erwärmt, so schmilzt es und trennt sich in zwei nicht miteinander mischbare Flüssigkeiten, von denen die schwerere tropfbar-flüssiges Chlor, die leichtere durch etwas Chlor gefärbtes Wasser ist. Erwärmt man das Hydrat an der Luft, so entweicht Chlor und es bleibt chlorhaltiges Wasser zurück.

b) *Brom.* Das dem Chlor so durchaus analoge Brom kommt auch, wie es scheint, fast nur als Begleiter des Chlors in der Natur vor, jedoch in weit geringerer Menge als das Chlor. Es findet sich in geringer Menge in dem Meerwasser, in grösserer in dem Wasser des toten Meers, in den meisten Salzsoolen, einigen salzigen Mineralwassern, in allen Seegewächsen des mittelländischen Meeres (ohne Zweifel auch in andern Seegewächsen), und zwar als bromwasserstoffsäures Salz (oder als Brommetall). Das Brom ist schwächer als Chlor, d. h. es wird aus seiner Verbindung mit Metallen in der Hitze durch Chlor ausgetrieben, ebenso wird aus den im Wasser gelösten Brommetallen durch Chlor, welches man in die Auflösung leitet, das Brom in Freiheit gesetzt (indem sich salzsaures Metalloxyd oder Chlormetall bildet).

Die bromhaltenden Flüssigkeiten werden zuerst von den krystallisirbaren Salzen möglichst befreit, und aus der rückständigen Flüssigkeit (Mutterlauge) das Brom ausgeschieden.

1) Man leitet Chlorgas so lange in diese Mutterlauge, als die röthlichgelbe Färbung derselben noch zunimmt, — bei einem Ueberschuss von Chlor würde Chlorbrom gebildet werden — schüttelt hierauf die Flüssigkeit mit Aether, — einer durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Alkohol sich bilden-

den, aus Kohle, Wasserstoff und Sauerstoff bestehenden, sehr flüchtigen Flüssigkeit — welcher das Brom der Flüssigkeit entzieht, dadurch hyacinthroth sich färbt, und eine über der salzig-wässrigen Flüssigkeit schwimmende Schicht bildet, die man abgiesst. Diese Auflösung des Broms in Aether wird nun mit einer concentrirten Auflösung von Kali in Wasser geschüttelt, welche das Brom dem Aether entzieht und damit bromsaures Kali und Bromkalium (bromwasserstoffsäures Kali) bildet; der farblos gewordene Aether wird von der wässrigen Lösung dieser Salze abgegossen und kann zu neuer Ausscheidung von Brom verwendet werden. Jene wässrige Lösung von bromsaurem Kali und Bromkalium wird abgedampft, der Rückstand gegläht, — wodurch auch das bromsaure Kali unter Entwicklung von Sauerstoffgas in Bromkalium verwandelt wird — und mit Braunstein und Vitriolöl, das man mit seinem halben Gewicht Wasser verdünnt hat, in einer Retorte mit Vorlage erwärmt, wobei das Brom in gelbrothen Dämpfen nebst etwas Wasser überdestillirt. Man giesst das Wasser von dem auf dem Boden befindlichen Brom ab, befreit letzteres, durch Destillation über Chlorcalcium, gänzlich von Wasser.

2) Einfacher erhält man das Brom aus einer solchen Mutterlauge, indem man diese zuerst bloß mit Vitriolöl erhitzt, welches Salzsäure austreibt, die gebildeten schwefelsauren Salze durch Krystallisation trennt, und die übrige Flüssigkeit mit Vitriolöl und Braunstein destillirt u. s. f.

Das Brom bildet mit Wasser eine gelbrothe, sehr herb und nicht sauer schmeckende Lösung, die an der Luft und noch schneller beim Erwärmen das Brom verliert; im Sonnenlicht wird sie durch Bildung von Bromwasserstoffsäure sauer. 1 Th. Brom löst sich bei 15° in 33.3 Th. Wasser. Auch bildet das Brom mit Wasser ein gelbrothes, krystallirtes Hydrat, welches man erhält, wenn ein Gemenge von viel Brom mit wenig Wasser dem Gefrierpunkt des Was-

sers ausgesetzt wird. Dieses Hydrat zersetzt sich erst über $+15^{\circ}$ in Brom und darüber stehendes wässriges Brom, welche zwei Schichten bei 0° wieder zu Hydrat sich vereinigen.

c) *Jod*. Das Jod kommt, wie das Brom, fast nur als Begleiter des Chlors in der Natur vor, und zwar in Vergleichung mit dem Chlor gleichfalls in sehr geringer Menge; namentlich findet es sich im Meerwasser, und in besonders reichlicher Menge (als Jodkalium oder Jodnatrium) in den im Meer wachsenden Pflanzen, wie Fucusarten, Ulven, Conferven u. s. f., welche das im Meerwasser in sehr geringer Menge vorkommende Jodsalz in sich ansammeln. *Varec* und *Kelp* werden die Aschen solcher Pflanzen (besonders des *Fucus vesiculosus* und *serratus*) genannt; der im Wasser lösliche, nicht krystallisirbare Theil dieser Aschen enthält das jodwasserstoffsäure Salz. Auch verschiedene Seethiere, namentlich der Badeschwamm, *Doris*-*Venus*-*Gorgonia*-Arten enthalten Jod. Es kommt ferner bisweilen im Steinsalz, in verschiedenen Salzsoolen, häufig zugleich mit Brom, so wie in einigen Mineralwassern vor, und *Vauquelin* hat in einem Erz von nicht näher bekanntem Fundort Jodsilber als Bestandtheil entdeckt.

Das Jod wird aus dem *Varec* *) oder *Kelp* dargestellt. Man zieht den löslichen Theil der Asche mit Wasser aus, dampft zur Krystallisation ab, trocknet die nicht krystallisirende Mutterlauge ein, erhitzt den Rückstand mit Braunstein und Vitriolöl zuerst gelinde, um den grössten Theil der Salzsäure (als Chlor) zu entfernen, hierauf stärker in einer Retorte mit vorgelegtem Ballon: es erscheinen purpurfarbene Dämpfe, die sich im Ballon zu festem Jod verdichten, welches durch Pressen zwischen Fliesspapier getrocknet und durch nochmalige Sublimation gereinigt wird.

*) Der Name *Varec* kommt von dem englischen *wrack*, Meergras.

Brom und Jod, besonders letzteres, könnten aus ihren Verbindungen mit Metallen (oder aus ihren wasserstoffsäuren Salzen) durch blosses Vitriolöl, ohne Zusatz eines Superoxyds, welches bei der Darstellung des Chlors aus Chlormetallen oder salzsauren Salzen unentbehrlich ist, erhalten werden. Die Schwefelsäure vertritt nemlich bei der Darstellung des Broms und Jods die Stelle des Superoxyds, indem sie sich in schwefligsaures Gas und in Sauerstoff zersetzt, welcher mit dem Wasserstoff der Brom- und Jod-Wasserstoffsäure zu Wasser sich verbindet, wodurch das Brom und Jod isolirt erhalten werden. Da aber durch die Beimengung des schwefligsauren Gases zu dem Brom- oder Jod-Dampf die Verdichtung dieses letzteren erschwert wird, so zieht man es vor, bei der Darstellung dieser Körper ein Superoxyd (Braunstein) zuzusetzen.

2. Verbindungen des Chlors, Broms, Jods mit Sauerstoff.

a) *Chlor.* Unter welchen Umständen das Chlor mit Sauerstoff verbunden werden könne, ist schon gezeigt worden. Man leitet Chlorgas in eine Auflösung von kohlen-säurem Kali in Wasser: die Kohlensäure entweicht zuletzt ganz und es bildet sich chlorsaures und salzsaures Kali; ersteres Salz ist in kaltem Wasser viel weniger löslich als letzteres und lässt sich daher von diesem durch wiederholte Krystallisation trennen. Das chlorsaure Kali ist frei von salzsaurem, wenn seine wässrige Lösung mit aufgelösten Silbersalzen keinen weissen Niederschlag von Chlorsilber mehr gibt. Dass durch Zersetzung des chlorsauren Kalis mittelst Schwefelsäure und Salzsäure, die Ueberchlorsäure, das Chloroxyd und Chloroxydul gebildet werden, wurde schon erwähnt.

Die *Chlorsäure* lässt sich aus dem chlorsauren Kali nur mittelst saurer flusssäurer Kieselerde isoliren, welche mit dem Kali eine unauflösliche Verbindung bildet. Diese Verbindung entsteht dadurch, dass die freie Fluorwasserstoffsäure sich mit dem Kali des chlorsauren Kalis in Fluorkalium und Wasser zersetzt, wobei dann zugleich auch die

neutrale fluorwasserstoffsäure Kieselerde in Fluorsilicium und Wasser zersetzt wird, so dass der Niederschlag Fluorsilicium-Fluorkalium ist. Man zersetzt daher eine heisse wässrige Lösung des chlorsauren Kalis durch wässrige saure flusssäure Kieselerde, filtrirt von dem sich niederschlagenden Fluorsiliciumkalium ab, und sättigt nun die Flüssigkeit, um alle überschüssige saure flusssäure Kieselerde niederzuschlagen, mit Baryt, wobei löslicher chlorsaurer Baryt gebildet und Fluorsiliciumbaryum niedergeschlagen wird, welches auf dieselbe Weise sich erzeugt, wie das Fluorsiliciumkalium. Aus der wässrigen Lösung des chlorsauren Baryts wird der Baryt durch die genau erforderliche Menge von Schwefelsäure, welche mit diesem Alkali eine ganz unauflösliche Verbindung bildet, niedergeschlagen und so die Chlorsäure in wässriger Lösung erhalten. Die Flüssigkeit darf weder durch Schwefelsäure, noch durch Baryt getrübt werden, weil sie im ersten Fall Baryt, im zweiten Schwefelsäure enthalten würde. — Man kennt die Chlorsäure im wasserfreien Zustand nicht. Die wässrige Chlorsäure lässt sich entweder durch sehr gelindes Erwärmen, oder noch besser dadurch concentriren, dass man sie unter eine Glasglocke neben ein, concentrirte Schwefelsäure enthaltendes Gefäss stellt, welches das von der Chlorsäure weg dampfende Wasser aufnimmt. Sie kann so concentrirt erhalten werden, dass sie eine syrupartige Flüssigkeit darstellt, welche in Berührung mit Papier u. s. f. sich sogleich zersetzt, durch das frei werdende Chlor bleicht und durch das sich entwickelnde Sauerstoffgas Entzündung bewirkt. Im verdünnten Zustand röthet sie zuerst Lacmus und bleicht erst später, indem sie concentrirt und dann zersetzt wird. Zink löst sich in ihr unter Wasserstoffgasentwicklung auf, ohne dass sie selbst zersetzt wird. Durch einen Ueberschuss von Chlorwasserstoffsäure wird sie ganz in Wasser und Chlor zersetzt, ebenso wird sie durch leicht oxydirbare Sub-

stanzen, wie schweflige Säure, Schwefelwasserstoff und andere brennbare Stoffe zerlegt. Wird wässrige Chlorsäure der Destillation unterworfen, so geht zuerst Wasser über, bei stärkerer Concentration der Säure entwickelt sich Chlorgas und Sauerstoffgas, und die Chlorsäure verwandelt sich in *Ueberchlorsäure*, welche nun bei verstärkter Hitze unzersetzt überdestillirt werden kann. Die Chlorsäure bildet mit Salzbasen blos neutrale Salze; die chlorsauren Salze werden sämmtlich durch Hitze zersetzt: entweder entwickelt sich der Sauerstoff sowohl der Chlorsäure als der Basis gasförmig und es bildet sich ein Chlormetall (chlorsaures Kali), oder es wird weniger Sauerstoffgas (nebst Chlorgas) entwickelt und Metalloxyd bleibt zurück. Mit brennbaren Körpern, wie Kohle, Phosphor, Schwefel, leicht oxydirbaren Metallen, Zucker u. s. f. verpuffen sie, zum Theil äusserst heftig, durch Erhitzung oder durch Stoss, indem der Sauerstoff der Chlorsäure mit dem brennbaren Körper eine innigere Verbindung eingeht. — Mittelt des chlorsauren Kalis werden die bekannten chemischen Zündhölzer dargestellt. Die Hölzchen werden in ein feuchtes Gemeng von 30 chlorsaurem Kali, 10 Schwefel, 8 Zucker, 5 arabischem Gummi und wenig Zinnober, um die Masse roth zu färben, eingetaucht und getrocknet. Das chlorsaure Kali und der Schwefel dürfen, wegen Gefahr von heftiger Explosion, nicht trocken zusammengemischt werden. Die Hölzchen entzündend sich, wenn man sie in Vitriölöl taucht und schnell herauszieht. Das chlorsaure Kali wird durch die Schwefelsäure zersetzt; es bildet sich Chloroxydgas, welches durch die bei dieser Zersetzung sich entwickelnde Hitze in Chlor und Sauerstoffgas zersetzt wird; die brennbaren Substanzen, namentlich der Schwefel, entzündend sich nun leicht in dieser Atmosphäre von erhitztem Sauerstoffgas. — Die chlorsauren Salze sind sämmtlich im Wasser löslich, sie besitzen die Eigenschaft zu bleichen, nicht im Geringsten.

Die *Ueberchlorsäure* bildet sich bei der Zersetzung des chlorsauren Kalis durch concentrirte Schwefelsäure, wobei

Chloroxydgas entwickelt wird. Ein Theil Chlorsäure zersetzt sich hiebei in Chloroxydgas und in Sauerstoff, welcher sich mit einem andern Theil Chlorsäure zu Ueberchlorsäure verbindet. Dasjenige chlorsaure Kali, dessen Chlorsäure in Chloroxyd und Sauerstoff zersetzt wurde, ist nun in saures schwefelsaures Kali verwandelt, von welchem das überchlorsaure Kali, welches in kaltem Wasser sehr schwerlöslich ist, leicht durch Krystallisation befreit werden kann. — Da das bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf chlorsaures Kali sich entwickelnde Chloroxydgas so leicht gewaltsam explodirt, so setzt man zu zwei Theilen Vitriolöl, welches sich in einer flachen Schaaale befindet, 1 Th. zuvor geschmolzenes und gepulvertes chlorsaures Kali nach und nach hinzu, und erwärmt den entstandenen gelben Brei nach 24 Stunden gelinde im Wasserbad, bis er entfärbt ist und nicht mehr riecht, worauf man mit kaltem Wasser verdünnt, welches das saure schwefelsaure Kali mit Zurücklassung des überchlorsauren auflöst. — Auch durch partielle Zersetzung des chlorsauren Kalis durch höhere Temperatur wird überchlorsaures Kali, neben Chlorkalium, gebildet. Man entwickelt aus chlorsaurem Kali so lange Sauerstoffgas, bis die erhitzte Masse zähe und dickflüssig zu werden anfängt und man stärker erhitzen muss, wenn die Entwicklung des Sauerstoffgases fortfahren soll. Die Masse besteht dann aus einem Gemeng von Chlorkalium und überchlorsaurem Kali, welche Salze sich ohne Schwierigkeit durch Krystallisation trennen lassen. — Man sieht leicht ein, wie hier überchlorsaures Kali gebildet wird; ein Theil chlorsaures Kali wird in Sauerstoffgas und Chlorkalium zersetzt; ein Theil dieses Sauerstoffes verbindet sich im status nascens mit der Chlorsäure eines andern Theils chlorsauren Kalis zu überchlorsaurem Kali, welches der zersetzenden Einwirkung der Hitze länger als das chlorsaure Kali widersteht; bei stärkerer und länger anhaltender Hitze würde auch dieses überchlorsaure Kali in Sauerstoffgas und Chlorkalium zersetzt werden. — Aus dem überchlorsauren Kali lässt sich nun die Ueberchlorsäure mittelst saurer flusssäurer Kieselerde, Baryt und Schwefelsäure auf

dieselbe Weise darstellen, wie die Chlorsäure aus chlorsaurem Kali; man erhält sie auch, wie schon bemerkt wurde, bei der Zersetzung, welche die wässrige Chlorsäure durch Destillation erleidet. — Die wässrige Ueberchlorsäure lässt sich bis zu einem specif. Gewicht von 1.65 eindampfen; diese Flüssigkeit siedet bei 200° und die Säure destillirt unzersetzt über. Sie ist eine klare, farblose Flüssigkeit, die Lacomus röthet, ohne es zu bleichen, Zink und Eisen unter Entwicklung von Wasserstoffgas auflöst und *weder durch Salzsäure noch durch schweflige Säure oder Schwefelwasserstoff* zersetzt wird. Aus allen diesen Verhältnissen geht hervor, dass in dieser Säure Chlor und Sauerstoff viel inniger mit einander verbunden sind als in der Chlorsäure, welche letztere bloß deswegen bleicht, weil sie sich bei einer gewissen Concentration in Chlor und Sauerstoff zersetzt. — Mit den Salzbasen bildet die Ueberchlorsäure, gerade wie die Chlorsäure, *blos neutrale Salze*, welche die Pflanzenfarben nicht verändern und grösstentheils, mit Ausnahme des überchlorsauren Kalis und Ammoniaks, im Wasser sehr leicht löslich sind. Durch Hitze werden sie auf dieselbe Weise zersetzt wie die chlorsauren, nur erfordern sie, um zersetzt zu werden, eine höhere Temperatur.

Chloroxydgas (chlorige Säure) entwickelt sich bei der Zersetzung des chlorsauren Kalis durch Schwefelsäure als ein lebhaft gelbes Gas von eigenthümlichem Geruch, welches über Quecksilber aufgefangen werden kann. Es zersetzt sich noch unter 100°, bisweilen schon durch blosses Schütteln mit Quecksilber, unter Lichtentwicklung und lebhafter Verpuffung in Chlorgas und Sauerstoffgas, und zwar geben 2 Maasse Chloroxydgas 1 Maass Chlorgas und 2 Maasse Sauerstoffgas. Es muss daher mit Vorsicht dargestellt werden. Man zersetzt kleinere und zuvor zu einem ganzen Stück geschmolzene Mengen von chlorsaurem Kali in einer kleinen Retorte durch 3 bis 4 mal so viel Schwefelsäure, und

erwärmt nur den Theil der Retorte, welcher die Schwefelsäure enthält, sehr gelinde, mittelst eines Schälchens, welches Wasser von $+60^{\circ}$ enthält; das Gas wird über Quecksilber aufgefangen. — Das Chloroxydgas lässt sich zu einer gelben Flüssigkeit zusammendrücken. Wasser verschluckt mehr als sein siebenfaches Volumen; die hochgelbe Flüssigkeit bleicht und zerstört Pflanzenfarben wie das Gas selbst, z. B. blaues Lacmus, ohne es zuvor zu röthen. In Berührung mit wässrigen Alkalien gibt das Chloroxydgas chlor-saures und salzsaures Salz. — Einige Chemiker nehmen an, dass wenn Chlor mit *verdünnten* wässrigen Lösungen von Kali und Natron oder mit Kalkhydrat in Berührung komme, eine Verbindung von Chloroxyd mit Alkali (chlorigsäures Salz) nebst Chlormetall gebildet werde, und dass im ersteren Fall das chlorigsäure Salz erst beim Abdampfen in chlo-saures Salz und Chlormetall zersetzt werde; desswegen nennen sie auch das Chloroxyd *chlorige Säure*. — Andere nehmen dagegen an, dass das Chlor direct mit Kalkhydrat sich verbinde, und dass, wenn Chlor mit kohlen-saurem Kali (oder Natron) in Berührung trete, die in vielem Wasser gelöst sind, gleich anfangs Chlorkali gebildet werde, indem die mit dem Kali verbundene Kohlensäure auf einen andern Theil kohlen-saures Kali sich werfe und diesen in saures kohlen-saures Kali verwandle; dass zuletzt, wenn man immer mehr Chlorgas in die Flüssigkeit leitet, auch dieses saure kohlen-saure Kali in entweichende Kohlensäure und in Chlorkali zersetzt werde. Da aber das Chlorkali nur bei Gegenwart von kohlen-saurem Kali bestehen könne, so werde nun, nachdem alles kohlen-saure Kali zersetzt ist, auch das gebildete Chlorkali in chlo-saures Kali und Chlorkalium zersetzt. Daher werde auch reines wässriges Kali durch Chlor sogleich in chlo-saures Kali und Chlorkalium, ohne dass Chlorkali gebildet wird, zersetzt, während, wenn auch eine noch so geringe Menge von Chlor in wässriges kohlen-saures Kali geleitet wird, die Flüssigkeit sogleich die Eigenschaft zu bleichen erhält; daher besitze ferner eine Flüssigkeit, welche so viel als möglich Chlor aufgenommen hat, ohne dass jedoch die ganze Menge des kohlen-sauren Kalis zersetzt wird, die entfärbende Eigenschaft im höchsten Grade. Eine solche Flüssigkeit

entwickelt beim Kochen, indem das Chlor mit dem Wasserstoff des Wassers zu Salzsäure, oder mit dem Kalium zu Chlorkalium sich verbindet, Sauerstoffgas. — Welche von beiden Ansichten die richtige sey, ist bis jetzt nicht mit Sicherheit zu entscheiden; für die erste Ansicht spricht die Analogie des Schwefels, der sich ebenfalls nur in gesäuertem Zustand mit Salzbasen verbindet; für die zweite Ansicht spricht der Umstand, dass sich die chlorige Säure (Chloroxyd) direct mit Basen nicht verbinden lässt, sondern durch dieselben auf die Weise zersetzt wird, dass ein chlorsaures Salz und ein Chlormetall entsteht, was jedoch auch bei der untersalpetrigen Säure der Fall ist; dass ferner das Chlor entschieden mit Wasser sich verbindet und desswegen die Analogie wenigstens nicht *dagegen* spricht, dass es sich auch mit andern oxydirten Körpern verbinden könne. — Nach der ersten Ansicht würden die chlorigsauren Salze dieselbe Eigenschaft zu bleichen besitzen, wie das Chlor und die chlorige Säure; nach der zweiten würde diese bleichende Eigenschaft den Verbindungen des Chlors mit Salzbasen zukommen. — Zum Bleichen bedient man sich entweder des feuchten Chlorgases, oder einer Auflösung von Chlor in Wasser, oder einer wässrigen Lösung von kohlensaurem Kali, in die man eine gewisse Menge von Chlor streichen lässt, oder, und zwar am gewöhnlichsten, des sogenannten *Bleichpulvers*, welches dadurch erhalten wird, dass man Kalkhydrat, (dem man auch noch mehr Wasser zusetzen kann), mit Chlor in Verbindung treten lässt. Gebrannter, wasserfreier Kalk, so wie kohlenaurer Kalk lassen sich nicht mit Chlor verbinden.

Chloroxydulgas (Euchlorine), das sich bei der Einwirkung der Salzsäure auf chlorsaures Kali bildet, und unter den Sauerstoffverbindungen des Chlors die geringste Menge Sauerstoff enthält, wird erhalten, indem man 1 Theil chlorsaures Kali mit 4 Th. verdünnter Salzsäure sehr gelinde und nur von unten erwärmt, das sich entwickelnde Gas über Quecksilber auffängt, und durch Schütteln mit Quecksilber, das sich mit dem beigemengten Chlorgas verbindet, dieses letztere entfernt. Das Chloroxydulgas ist lebhafter gelb gefärbt als Chlorgas, daher der Name: *Euchlorine*. Es

riecht eigenthümlich, jedoch zugleich erstickend nach Chlor. Diese Verbindung zersetzt sich äusserst leicht unter heftiger Explosion. Man hat vermuthet, dass sie ein blosses Gemeng von Chloroxydgas und Chlor seyn könnte; wenn es sich jedoch bestätigen sollte, dass sie bei ihrer Zersetzung constant 2 Maasse Chlorgas auf 1 Maass Sauerstoffgas liefert, so würde sie als *chemische* Verbindung um so mehr anzusprechen seyn, als ja das beigemengte Chlorgas durch Schütteln mit Quecksilber entfernt worden seyn musste.

b) *Brom und Jod.* Bei der Einwirkung dieser Elemente auf stärkere wässrige Salzbasen bildet sich, wie bei der ähnlichen Einwirkung des Chlors, ein bromsaures oder jodsaures Salz und ein Brom- oder Jod-Metall (bromwasserstoffsäures oder jodwasserstoffsäures Salz). Das sauerstoffsaure Salz ist im Wasser weit weniger löslich als das wasserstoffsaure, überdiess löst sich letzteres (namentlich das Jodmetall) in Alkohol, in welchem ersteres unlöslich ist; beide lassen sich daher leicht auf die eine oder die andere Weise von einander trennen. Mit Bestimmtheit kennt man bis jetzt nur eine einzige Verbindung des Broms und Jods mit Sauerstoff. — Die *Bromsäure* erhält man aus einer wässrigen Lösung des bromsauren Baryts, welchen man durch die genau erforderliche Menge von Schwefelsäure zersetzt. Die vom schwefelsauren Baryt abfiltrirte wässrige Bromsäure lässt sich bis zur Syrupsdicke eindampfen; bei längerer Erwärmung aber wird sie theils zersetzt, theils destillirt sie über. Ihre Salze sind den jodsauren ähnlich. Die *Jodsäure* wurde früher aus Jod dargestellt, auf welches man Chloroxydulgas einwirken liess. Es bildet sich hiebei Chlorid und Jodsäure, welche sich durch gelinde Wärme, die das Chlorjod verflüchtigt, trennen lassen. Bequemer stellt man diese Säure aus jodsaurem Natron dar, welches man in 4 Theilen Schwefelsäure, zu der man etwas Wasser gesetzt hat, auflöst, und die Auflösung $\frac{1}{2}$ Stunde im Sieden erhält,

worauf beim Erkalten die Jodsäure anschießt, die man mit wenig kaltem Wasser abwäscht und auf Fliesspapier oder auf einem Stück Thon, der die saure Flüssigkeit verschluckt, trocknet. Wird sie dann in warmer Schwefelsäure oder Salpetersäure gelöst, so scheidet sie sich beim Erkalten in schönen Krystallen aus, denn sie ist zwar im Wasser leichtlöslich, in Säuren dagegen schwerlöslich. Die aus sauren Flüssigkeiten krystallisirende Jodsäure ist wasserfrei, weil die Säuren der Auflösung das Wasser entziehen. Beim Erhitzen zersetzt sie sich in Jod und Sauerstoffgas. Ihre Verbindungen mit den alkalischen Erden und den meisten schweren Metalloxyden sind im Wasser schwerlöslich. — Man hat angegeben, dass die wässrige Jodsäure Gold angreife; die Richtigkeit dieser Angabe ist aber neuerdings bestritten worden. — Jodsaures Kali gibt mit Schwefelsäure auf ähnliche Weise zersetzt keine reine Jodsäure, sondern saures jodsaures Kali.

3. Verbindungen des Chlors, Broms, Jods und Fluors mit Wasserstoff.

a) *Chlor.* Die Verbindung des Chlors mit Wasserstoff (Chlorwasserstoffsäure, Hydrochlorsäure, Salzsäure) ist in reinem Zustand unter den gewöhnlichen Umständen gasförmig. Die Salzsäure ist die einzige Verbindung, welche das Chlor mit dem Wasserstoff zu bilden vermag; sie besteht aus 1 Maass Chlorgas und 1 Maass Wasserstoffgas, welche miteinander 2 Maasse salzsaures Gas bilden. Man erhitzt in einer gläsernen Retorte Kochsalz und Vitriolöl, und fängt das salzsaure Gas, weil es vom Wasser in grosser Menge verschluckt wird, über Quecksilber auf. — Das salzsaure Gas ist farblos, von 1.245 specif. Gew., raucht an feuchter Luft, indem es sich mit dem Wasserdampf der Luft verdichtet, riecht eigenthümlich erstickend, ist nicht athembar, nicht brennbar, brennende Lichter erlöschen darinn, und zeigen vor dem Erlöschen eine grüne Flamme. Röthet stark

Lac-

Lacmus. Durch starken Druck lässt es sich zu einer farblosen tropfbaren Flüssigkeit verdichten. Mehrere Metalle, wie Kalium, Zink, Zinn u. s. f. zersetzen das salzsaure Gas bei gewöhnlicher oder erhöhter Temperatur in Chlormetall und Wasserstoffgas, das die Hälfte von dem Volumen des salzsauren Gases beträgt. Die meisten Metalloxyde, namentlich die Alkalien und mehrere schwere Metalloxyde, zersetzen das salzsaure Gas bei gewöhnlicher (Quecksilber-Silber- und Blei-Oxyde), oder bei erhöhter Temperatur (Baryt, Strontian, Kalk), zum Theil unter Licht- und Wärme-Entwicklung (Baryt), in Chlormetall und Wasser.

Vom Wasser, selbst vom Eis, wird das salzsaure Gas sehr schnell unter Wärmeentwicklung verschluckt. Man erhält die *wässrige Salzsäure*, indem man salzsaures Gas in Wasser leitet. — Wenn man zu der Zersetzung des Chlornatriums so viel Schwefelsäure anwendet, als zur Bildung von neutralem schwefelsaurem Natron erfordert wird, d. h. auf 100 Th. Chlornatrium 83.66 Th. Vitriolöl, so erhält man, indem diese Schwefelsäure-Menge mit dem Natron der Hälfte des Kochsalzes saures schwefelsaures Natron bildet, und die aus dieser Hälfte zu erhaltende Salzsäure in Freiheit setzt, zunächst nur, selbst ohne Anwendung äusserer Wärme, die Hälfte der ganzen Menge der Salzsäure als salzsaures Gas, und die andere Hälfte des Kochsalzes bleibt unzersetzt. Erhitzt man aber, so wirkt auch das saure schwefelsaure Natron auf die andere Hälfte des Kochsalzes zersetzend ein, und es wird, da ersteres Salz Wasser enthält, salzsaures Gas gebildet; zuletzt aber ist nicht mehr genug Wasser zur Bildung von salzsaurem Gas vorhanden, und ein Theil der halbgebundenen Schwefelsäure und des Chlornatriums zersetzen sich in schwefligsaures- und Chlor-Gas und in schwefelsaures Natron (vergl. S. 106.). — Setzt man zu dem Chlornatrium so viel Schwefelsäure, dass saures schwefelsaures Natron gebildet werden kann, nimmt man daher auf 100 Th. Chlornatrium 167.32 Th. Vitriolöl, so geht die Zersetzung weit leichter von statten. — Gewöhnlich nimmt man auf 100 Th. Kochsalz 84 bis 106 Th. Vitriolöl. — In der Kälte verschluckt das Was-

ser eine viel grössere Menge salzsaures Gas, als in der Wärme; 1 Maass Wasser von 0° verschluckt 464 Maasse salzsaures Gas. Die wässrige Salzsäure ist farblos, raucht an der Luft, wenn sie concentrirt ist, indem sich salzsaures Gas aus ihr entwickelt, das mit dem Wasserdampf der Luft sich verdichtet (*rauchende Salzsäure, spiritus salis fumans*). Wasser, welches bei 0° mit salzsaurem Gas gesättigt wird, d. h. eine ganz concentrirte Salzsäure, hat ein spec. Gew. von 1.21. Eine sehr concentrirte Säure wird durch Sieden, indem salzsaures Gas entweicht, schwächer, eine sehr verdünnte aber stärker, indem fast blosses Wasser überdestillirt; beide, die concentrirte und die verdünnte Säure, kommen zuletzt auf denselben Grad der Stärke, nemlich auf denjenigen, bei welchem die Säure als Ganzes überdestillirt. Die concentrirte Säure schmeckt sehr sauer, wirkt aber wenig ätzend.

Die wässrige Salzsäure, so wie die im Wasser gelösten salzsauren Salze bilden mit im Wasser gelösten Silbersalzen einen in Wasser und auch in verdünnten Säuren ganz unauflöslichen Niederschlag (Chlorsilber). Man bedient sich daher der auflöslichen Silbersalze, um die Gegenwart der Salzsäure zu entdecken und umgekehrt. — In der Chemie wird keine Säure so häufig angewendet, wie die Salzsäure.

b) *Brom*. Es gibt zwei Verbindungen des Broms mit Wasserstoff; 1) die in reinem Zustand gasförmige *Bromwasserstoffsäure* (Hydrobromsäure), 2) die weniger Wasserstoff enthaltende, nur in wässriger Gestalt bekannte *hydrobromige Säure*. — Das bromwasserstoffsäure Gas stellt man durch Erwärmen einer Verbindung von Brom und Phosphor mit wenig Wasser, oder indem man Bromkalium mit Vitriolöl erhitzt, dar; das Gas wird über Quecksilber aufgefangen. In letzterem Fall ist das Gas gewöhnlich durch etwas Bromdampf und schwefligsaures Gas verunreinigt, indem ein Theil Bromwasserstoffsäure und Schwefelsäure sich in Wasser,

Brom und schweflige Säure zersetzen; durch Schütteln mit Quecksilber lässt sich zwar der Bromdampf, der sich mit diesem Metall verbindet, nicht aber das schweflige Gas entfernen. Das bromwasserstoffsäure Gas ist farblos, von sehr stechendem, Husten erregendem Geruch und sehr saurem Geschmack, stark Lacmus röthend, an feuchter Luft sehr dicke Nebel erzeugend, von 2.71 specif. Gewicht. Wird durch metallisches Quecksilber nicht zersetzt. Chlorgas zersetzt dasselbe in salzsaures Gas und in Brom; bei Ueberschuss von Chlor entsteht Chlorbrom. Metalle, wie Kalium, Zinn u. s. f. zersetzen es bei gewöhnlicher oder erhöhter Temperatur in Brommetall und $\frac{1}{2}$ Maass Wasserstoffgas. Es verhält sich überhaupt dem salzsauren Gas ähnlich, wird aber durch wässrige Schwefelsäure auf die schon angeführte Weise zersetzt, was bei dem salzsauren Gas nicht der Fall ist.

Vom Wasser, auch vom Eis, wird das bromwasserstoffsäure Gas reichlich unter Wärmeentwicklung verschluckt. Man kann die wässrige Bromwasserstoffsäure durch Destillation von Bromkalium mit verdünnter Schwefelsäure darstellen, oder indem man Schwefelwasserstoffgas in Wasser leitet, womit man Brom übergossen hat. Die wässrige Säure ist farblos, in möglichst concentrirtem Zustand von 1.29 specif. Gew. und an der Luft rauchend u. s. f. Sie löst Brom mit dunkelrother Farbe auf und bildet damit die *hydrobromige Säure*, welche an der Luft und beim Erhitzen, wobei Brom verdampft, in Bromwasserstoffsäure sich verwandelt.

c) *Jod*. Auch dieses bildet mit dem Wasserstoff eine gasförmige *Jodwasserstoffsäure* (Hydriodsäure) und eine nur in wässriger Form gekannte *hydriodige Säure*. Das jodwasserstoffsäure Gas erhält man, wenn über eine in einer kleinen Glasretorte zusammengeschmolzene Masse aus 9 Th. Jod und 1 Th. Phosphor feuchte Glasstücke gelegt werden, damit das Wasser nur langsam mit dem Jodphosphor in Be-

rührung trete, und nun die Retorte gelinde erhitzt wird. Da das Gas vom Wasser verschluckt, vom Quecksilber aber in Jodquecksilber und Wasserstoffgas zersetzt wird, so kann es weder über Wasser noch über Quecksilber aufgefangen werden; da es aber viel schwerer als atmosphärische Luft ist, so kann eine gläserne Flasche auf dieselbe Weise wie mit Chlorgas (vergl. S. 115.), mit jodwasserstoffsäurem Gas gefüllt werden. — Dieses Gas ist farblos, dem salzsauren Gas in Absicht auf Geruch u. s. f. ähnlich. Durch eine glühende Röhre geleitet, zersetzt es sich theilweise in Jod und Wasserstoff; mit Sauerstoffgas gemengt und durch eine glühende Röhre geleitet, zersetzt es sich vollständig in Jod und Wasser; auf ähnliche Weise wird es durch alle Sauerstoffverbindungen, die wenigstens einen Theil des Sauerstoffs nicht sehr innig gebunden enthalten, wie Salpetersäure, Schwefelsäure, Chlorsäure, Jodsäure u. s. f. zersetzt. Metalle zersetzen es in Jodmetall und Wasserstoffgas, namentlich unterscheidet es sich durch sein Verhalten zum Quecksilber, durch welches es in Jodquecksilber und Wasserstoffgas zersetzt wird, von dem chlorwasserstoffsäuren und bromwasserstoffsäuren Gas, welche durch Quecksilber nicht zersetzt werden. Chlor zersetzt es in Chlorwasserstoffsäure und Jod; bei grösserer Menge von Chlor bildet sich Chlorjod, das sich bei Gegenwart von Wasser in Salzsäure und Jodsäure zersetzt. Lässt man das jodwasserstoffsäure Gas vom Wasser verschlucken, so erhält man die *wässrige Jodwasserstoffsäure*, die aber bequemer auf andere Weise, namentlich auf die Art erhalten wird, dass man in Wasser, mit welchem Jod angerührt und durch beständiges Umrühren suspendirt erhalten wird, so lange Schwefelwasserstoffgas leitet, bis die braune Färbung der Flüssigkeit gänzlich verschwunden ist; das Jod verbindet sich mit dem Wasserstoff des Schwefelwasserstoffs, und der Schwefel wird niedergeschlagen. Man kann diese Säure durch Abdampfen in einer Retorte bis zu einem specif.

Gew. von 1.7 concentriren, wo sie dann bei ungefähr 126° als Ganzes überdestillirt; diese concentrirte Säure ist farblos und raucht an der Luft. Die wässrige Jodwasserstoffsäure löst Jod in Menge auf und färbt sich dadurch dunkelbraun; dieses ist die *hydriodige Säure*. Auch in Berührung mit der Luft verwandelt sich die Jodwasserstoffsäure in hydriodige Säure, indem ein Theil dieser Säure durch den Sauerstoff der Luft in Wasser und Jod zersetzt wird, welches sich mit der unzersetzten Säure verbindet; zuletzt, wenn alles sich ausscheidende Jod nicht mehr aufgelöst werden kann, scheidet es sich in Krystallen aus. Es ist demnach zweifelhaft, ob man die hydriodige Säure wirklich als eine besondere Säure und nicht vielmehr als eine Auflösung von Jod in Jodwasserstoffsäure zu betrachten habe; der Umstand jedoch, dass jodwasserstoffsaure Salze gerade so viel Jod auflösen, als sie bereits enthalten, spricht für die Existenz einer hydriodigen Säure.

d) *Fluor*. Die Fluorwasserstoffsäure (Flusssäure) erhält man aus reinem kieselerdefreiem Flussspath (Fluorcalcium), welchen man in einer Retorte von Blei oder Platin mit gleich viel Vitriolöl erwärmt, und die sich entwickelnde dampfförmige Säure in einer kalt gehaltenen Vorlage von Blei oder Platin zu einer tropfbaren Flüssigkeit verdichtet. Auf diese Weise erhält man die *wasserfreie Flusssäure*. Diese Säure ist eine farblose Flüssigkeit von 1.061 specif. Gew., siedet nicht weit über $+15^{\circ}$, wird bei -20° noch nicht fest, riecht sehr stechend und wirkt sehr nachtheilig auf die Respirationsorgane. Auf der Haut erregt sie schon in kleiner Menge heftige Schmerzen, bewirkt Entzündung, Eiterblasen. Röthet Lacmus stark. Sie raucht an der Luft und entwickelt bei ihrer Verbindung mit Wasser eine sehr grosse Hitze.— Zu den Versuchen, zu welchen Flusssäure angewendet wird, bedarf man sie in diesem concentrirten Zustande nicht; man stellt sie daher auf die Weise dar, dass man den aus einem

Platinkolben, in welchen eine mit Gold gelöthete Platinröhre luftdicht eingepasst ist, entwickelten fluorwasserstoffsäuren Dampf in eine an diese Röhre gut anschliessende Vorlage von Platin treten lässt, welche etwas Wasser und Eis enthält, und mit Eis umgeben wird. Die Hitze, welche eine einfache Weingeistlampe gibt, reicht zur Austreibung der Flusssäure hin. Man hat nicht nöthig, die Röhre in das Wasser der Vorlage selbst hineinzuführen; will man sie aber in das Wasser hinein gehen lassen, so bedient man sich eines Wasser und Eis haltenden Platintiegels als einer Vorlage, und biegt die Mündung der Röhre nach oben etwas auf, damit sie nicht ganz in das Wasser eintauchen kann. Würde nemlich dieses letztere der Fall seyn, so würde beim zufälligen Erkalten der Retorte während der Operation, die Flüssigkeit aus der Vorlage in die Retorte durch den Druck der Luft hineingedrückt werden. — Diese wässrige Flusssäure ist gewöhnlich durch etwas Kieselerde oder vielmehr durch Fluorsilicium verunreinigt, da fast aller Flussspath etwas Kieselerde enthält, die mit einem Theil der Flusssäure in Wasser und Fluorsiliciumgas sich zersetzt, welches von der Flusssäure aufgenommen wird. Man setzt zu der Säure so lange wässriges kaustisches Kali, als ein gallertartiger Niederschlag (Fluorsiliciumkalium) entsteht, giesst sie davon ab und destillirt sie von Neuem. Sie muss in Flaschen von Platin, Gold oder Silber aufbewahrt werden.

Die Flusssäure zersetzt sich unter ähnlichen Erscheinungen, wie die Salzsäure; Metalle, welche das Wasser und die Salzsäure zersetzen, wie Alkalimetalle, Zink, Eisen u. s. f., zersetzen auch die Flusssäure unter Entwicklung von Wasserstoffgas, wobei Fluormetalle gebildet werden; die meisten Metalloxyde zersetzen sich mit Flusssäure in Fluormetall und Wasser; Kalk zersetzt sich mit wasserfreier Flusssäure unter heftiger Erhitzung in Fluorcalcium und Wasser. Die Neigung des Fluors, sich mit metallischen und gewissen nicht-metallischen Elemen-

ten zu verbinden, ist so gross, dass die Flusssäure mehrere oxydirte Verbindungen zersetzt, auf welche andere Säuren nicht einwirken, und dass sie durch mehrere Elemente, welche andere Säuren nicht zu zersetzen vermögen, in Fluorverbindung und Wasserstoffgas zersetzt wird; — so wird durch sie Kieselerde oder kieselerdehaltige Körper, wie Glas, unter Erhitzen und Aufbrausen in Fluorsiliciumgas und Wasser zersetzt; ebenso Titansäure, Tantsäure, Molybdänsäure, Wolframsäure; so löst sie ungeglühtes Silicium, Zirconium und Titan auf u. s. f.

Man bedient sich der Flusssäure zum Aetzen in Glas, weil sie die Eigenschaft hat, sich mit der Kieselsäure des Glases in Fluorsilicium und Wasser zu zersetzen; man wendet sie in Gasform oder als wässrige Säure hierzu an. Die Stellen des Glases, welche unversehrt bleiben sollen, müssen durch einen Ueberzug von Wachs gegen die Einwirkung der Säure gesichert werden. Dieser Eigenschaft der Flusssäure, das Glas zu ätzen, bedient man sich auch zur Erkennung der Säure selbst, — In der analytischen Chemie wird sie mit grossem Nutzen zur Zerlegung mehrerer kieselerdehaltiger Verbindungen angewendet, und braucht für diesen Zweck nicht von einem Fluorsiliciumgehalt frei zu seyn. Sie bewirkt die Zersetzung dadurch, dass sie mit der Kieselerde der Verbindung Fluorsiliciumgas bildet, welches entweicht; die übrigen Bestandtheile bilden mit Flusssäure Verbindungen, welche nicht flüchtig sind; man treibt die Flusssäure aus diesen durch Schwefelsäure aus. — Die Flusssäure ist die einzige bis jetzt bekannte Verbindung des Fluors mit dem Wasserstoff.

Geschichte des Chlors.

Die richtige Erkenntniss der Natur des Chlors und der Salzsäure hat nicht nur eine sehr bedeutende Umwälzung in dem chemischen System hervorgebracht, sondern auch als ein Leitstern bei einer Menge höchst wichtiger neuer Entdeckungen ge-

dient. Sie war es, welche zu einer bestimmteren Kenntniß von der Natur der Blausäure, der Flusssäure, der Schwefellebern, zur Entdeckung des Cyans u. s. f., so wie zu Methoden, das Silicium und die Metalle der Erden isolirt darzustellen, allmählig geführt hat. Man kann daher mit vollem Recht behaupten, dass die neue Ansicht von der Natur des Chlors und der Salzsäure für die Wissenschaft unendlich folgenreicher war, als die Entdeckung eines neuen, wenn auch noch so interessanten Elements, und eine kurze historische Darstellung der Ansichten, welche man in verschiedenen Perioden der Entwicklung des chemischen Wissens von der Natur der Salzsäure und des Chlors gehabt hat, wird desswegen nicht überflüssig erscheinen.

B e c h e r und S t a h l waren (gegen das Ende des 17ten und den Anfang des 18ten Jahrhunderts) die ersten, welche die Erscheinungen der Verbrennung von einem allgemeinen Gesichtspunkt beurtheilten und in ein System brachten. Stahl, welcher wusste, dass mehrere brennbare Körper, wie Schwefel, Phosphor, beim Verbrennen eine Säure, andere, namentlich Metalle, eine Salzbasis (Metallkalk, Metalloxyd) bilden, betrachtete diese Säuren und Kalke (so nannte man damals die Metalloxyde) als *einfache* Körper, die brennbaren Körper aber (Schwefel, Phosphor, Metalle u. s. f.) als Verbindungen jener Säuren und Kalke mit dem von ihm angenommenen allgemeinen Princip der Brennbarkeit, welches er *Phlogiston* nannte. Damals hatte man den Einfluss der Luft auf das Brennen noch wenig beachtet und wusste namentlich nicht, dass die durch das Brennen gebildeten Körper mehr wägen, als die brennbaren Körper, aus welchen sie entstehen. Verliert ein Körper beim Brennen die ganze Menge von Phlogiston, welche er enthält, so entsteht nach dieser Ansicht ein *ganz verbrannter*, ein *einfacher* Körper; verliert er dagegen nur einen Theil dieses Phlogistons, so entsteht ein *halbverbrannter* Körper, der sich von dem brennbaren Körper selbst nur durch einen geringeren Gehalt an Phlogiston unterscheidet. Lässt man auf einen verbrannten Körper brennbare, d. h. Phlogiston enthaltende Körper einwirken, so entzieht er diesen bei mehr oder weniger erhöhter Temperatur Phlogiston, er wird wieder brennbar, und die brennbaren Körper werden durch diesen Verlust von Phlogiston in denselben Zustand versetzt, wie wenn sie für

sich verbrennen würden. So werden Metallkalke durch Glühen mit Kohle, welcher sie Phlogiston entziehen, zu Metallen, und die Kohle selbst verwandelt sich, wie wenn sie für sich verbrennt, in Kohlensäure. Es kann aber auch der Fall eintreten, dass der verbrannte Körper von dem brennbaren, welchen man auf ihn einwirken lässt, nur so viel Phlogiston erhält, dass er dadurch in den halbverbrannten Zustand versetzt wird, in welchem er fähig ist, eine noch grössere Menge von Phlogiston mit sich zu verbinden. So nimmt die Schwefelsäure, wenn Kohle, Metalle und andere brennbare Körper auf sie einwirken, in der Regel nicht so viel Phlogiston aus denselben auf, dass sie zu Schwefel wird, sie wird gewöhnlich in schweflige Säure verwandelt, in eine Säure, die jedenfalls mehr Phlogiston enthalten muss, als die Schwefelsäure, weil die brennbaren Körper durch ihre Einwirkung auf die Schwefelsäure in denselben Zustand versetzt werden, wie durch das Brennen, (denn die Kohle wird in Kohlensäure, die Metalle in Metallkalke verwandelt, welche sich mit einem Theil unveränderter Schwefelsäure zu Salz verbinden), mithin Phlogiston an die Schwefelsäure abgegeben haben mussten. In dieser phlogistischen Theorie führte daher die schweflige Säure den Namen *phlogistisirte Schwefelsäure*, und aus demselben Grunde hätte das Kohlenoxydgas *phlogistisirte Kohlensäure* genannt werden müssen. — Man untersuchte nun den Einfluss der Luft auf das Brennen etwas genauer: man entdeckte die Lebensluft (Sauerstoffgas) und das Stickgas, und fand namentlich, dass ein brennbarer Körper in einem bestimmten Raum von atmosphärischer Luft eine Zeit lang fortfährt zu Brennen, bald aber erlischt, und dass in der zurückbleibenden Luft (Stickgas) alle brennenden Körper erlöschen. Man erklärte sich dieses auf folgende Weise. Das Brennen besteht darinn, dass der brennbare Körper sein Phlogiston abgibt: hat er entweder alles Phlogiston, welches er beim Brennen abzugeben vermag, wirklich abgegeben, oder kommt er in Berührung mit Körpern, welche unfähig sind, Phlogiston ihm zu entziehen, so ist er im ersten Fall ein verbrannter Körper (oder doch ein halbverbrannter Körper, insofern er, auf andere Weise behandelt, vielleicht noch mehr Phlogiston verlieren könnte) geworden, im zweiten Fall aber muss er aufhören zu brennen. Lässt man einen brennbaren Kör-

per in einem bestimmten, abgeschlossenen Volumen von atmosphärischer Luft brennen, so wird er so lange fortbrennen, als diese Luft ihm Phlogiston zu entziehen vermag; so bald sie aber mit Phlogiston gesättigt ist, so muss der brennbare Körper erlöschen. Daher nannte man die zurückbleibende Luft (Stickgas) *phlogistisirte*, d. h. mit Phlogiston verbundene oder gesättigte Luft; daher nannte man ferner das Sauerstoffgas *dephlogistisirte*, d. h. ihres Phlogistons beraubte Luft, weil in einem gegebenen Volumen von Sauerstoffgas brennbare Körper viel länger und lebhafter brennen, und eine weit grössere Menge eines brennbaren Körpers verbrennt, als in einem gleich grossen Volumen von atmosphärischer Luft, mithin das Sauerstoffgas den brennbaren Körpern viel mehr Phlogiston zu entziehen vermag und daher selbst viel weniger Phlogiston enthalten kann, als die atmosphärische Luft.

Die Salzsäure musste, der Analogie nach, zunächst ebenfalls als ein einfacher Körper betrachtet werden, wobei jedoch wiederum der Fall als möglich gedacht werden konnte, dass der unbekannt, aus Salzsäure und Phlogiston bestehende Körper, welcher durch sein Verbrennen Salzsäure bildet, gerade wie wenn Schwefel durch sein Brennen in schwefelige Säure sich verwandelt, dabei nicht der ganzen in ihm enthaltenen Menge von Phlogiston beraubt werde, oder mit andern Worten: dass dieser brennbare Körper einer vollständigeren Verbrennung fähig sey, als derjenigen, durch welche er zu Salzsäure wird, in welchem Fall also die Salzsäure nicht ein einfacher, sondern ein zusammengesetzter Körper wäre, und sich hinsichtlich ihrer Zusammensetzung von jenem unbekannt, aus Salzsäure und Phlogiston bestehenden Körper nur durch einen geringeren Gehalt an Phlogiston unterscheiden würde.

Als Scheele (1774) das Chlor entdeckte, musste er diesen Körper, der damals geltenden Theorie gemäss, *dephlogistisirte Salzsäure* nennen. Er hatte nemlich gefunden, dass Mangansuperoxyd (Braunstein) in verdünnter Schwefelsäure und in Salpetersäure sich nicht auflöst, wohl aber in schwefeliger und in salpetriger Säure (d. h., in der Sprache der Phlogistiker, in phlogistisirter Schwefel- oder Salpeter-Säure), und dass dabei eine Verbindung von Schwefelsäure oder Salpetersäure mit Mangau-

oxyd gebildet wird. Nun fand er aber auch, dass der Braunstein in Salzsäure sich auflöst, ohne dass man nöthig hat, einen phlogistonhaltigen Körper, wie Kohle, Zucker, Metalle u. s. f. zuzusetzen: er musste also hieraus schliessen, dass die Salzsäure selbst Phlogiston enthalte, dass ein Theil der Säure sein Phlogiston an den Braunstein abgebe, welcher Theil, dieses Phlogistons beraubt, als dephlogistisirte Salzsäure (Chlor) gasförmig entweiche, während der nun mit Phlogiston verbundene Braunstein mit einem andern Theil nicht zersetzter Salzsäure in Verbindung trete. Hieraus erklärte sich nun auch, warum diese dephlogistisirte Salzsäure unmittelbar mit den Metallen sich verbindet, während die Salzsäure mit denselben erst dann in Verbindung tritt, wenn sie zuvor, z. B. durch Brennen an der Luft, ihr Phlogiston verloren und sich in Kalke verwandelt haben; die dephlogistisirte Salzsäure entzieht nemlich dem Metall Phlogiston, verwandelt dasselbe in Metallkalk, und wird dadurch selbst in Salzsäure verwandelt, welche sich mit dem seines Phlogistons beraubten Metall verbindet. — Dass Vitriolöl in der Hitze den Braunstein auflöst, suchte sich Scheele durch die Annahme zu erklären, dass dasselbe das zur Auflösung nöthige Phlogiston aus der Hitze selbst ziehe, denn er hatte gefunden, dass die Schwefelsäure keine Zersetzung erleidet, und dass mithin, wenn diese Säure auch Phlogiston enthalten sollte, dieses auf keinen Fall zur Auflösung des Braunsteins beitragen könne.

Mit dem Phlogiston musste auch diese Ansicht fallen. Während man früher angenommen hatte, dass brennbare Körper durch den Verlust von Phlogiston zu verbrannten Körpern werden, so bewies nun Lavoisier, dass bei der Verbrennung die brennbaren Körper sich mit Sauerstoff verbinden. Es war übrigens sehr leicht, die phlogistische Sprache in die sogenannte antiphlogistische umzusetzen, denn „Verlust von Phlogiston“ in der ersteren wurde gleichbedeutend mit „Aufnahme von Sauerstoff“ oder mit „Oxydation“ in der letzteren, und ein phlogistisirter, d. h. mit Phlogiston verbundener Körper war jetzt ein solcher, der die ganze Menge, oder doch einen Theil seines Sauerstoffs verloren hat. So ist, in dieser antiphlogistischen Theorie, die phlogistisirte Luft (Stückluft) die ihres Sauerstoffs beraubte atmosphärische Luft; phlogistisirte Schwefelsäure (schweflige Säure)

re) die eines Theils ihres Sauerstoffs beraubte Schwefelsäure; die dephlogistisirte Salzsäure dagegen ist mit Sauerstoff verbundene, d. h. oxydirte Salzsäure. Alle damals bekannte Thatsachen wurden durch diese Theorie auf das Genügendste erklärt. Man erkannte den Braunstein als ein Superoxyd und wusste, dass, wenn er mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt wird, die ganze Menge des überschüssigen Sauerstoffs gasförmig entbunden und schwefelsaures Manganoxydul gebildet wird. Bei der Behandlung des Braunsteins mit Salzsäure wird ebenfalls salzsaures Manganoxydul gebildet, aber kein Sauerstoffgas, sondern statt dessen oxydirt salzsaures Gas entwickelt; es war also sehr natürlich anzunehmen, dass ein Theil der Salzsäure sich mit dem überschüssigen Sauerstoff verbunden habe, und dass mithin das entwickelte Gas eine Verbindung von Salzsäure mit Sauerstoff sey. Dieser Ansicht entsprach das Verhalten des oxydirt-salzsauren Gases zu Metallen, welche sich mit demselben unmittelbar verbinden, vollkommen: man nahm an, dass die Metalle durch den überschüssigen Sauerstoff desselben in Metalloxyde verwandelt werden, welche sich mit der wieder gebildeten Salzsäure zu salzsauren Metalloxyden verbinden. Da man gefunden hatte, dass die meisten Säuren aus der Verbindung eines brennbaren Elements mit Sauerstoff entstehen, so vermuthete man, der Analogie nach, dass auch die Salzsäure aus Sauerstoff und einem brennbaren Element bestehe, welches man *Muriatum* oder *Murium* nannte; aber alle Versuche, dieses Element selbst aus der Salzsäure isolirt darzustellen, schlugen fehl. Das oxydirt-salzsaure Gas, welches mit oxydirten Körpern in der Regel keine Verbindung einzugehen vermag, musste man den Superoxyden beizählen, und dieses Salzsäuresuperoxyd oder Muriumsuperoxyd war damals das einzige Beispiel eines von einem nicht-metallischen Element gebildeten Superoxyds, welches sich durch Verlust einer Portion Sauerstoff in Muriumsäure (Salzsäure) verwandelte.

Gay-Lussac und Thénard stellten (1809) Untersuchungen darüber an, welche Gasarten hygroskopisches und welche chemisch-gebundenes Wasser enthalten können? Das Resultat war, dass alle im Wasser sehr leicht auflöslliche Gasarten kein hygroskopisches Wasser enthalten und dass nur ein einziges

Gas, nemlich das salzsaure, chemisch gebundenes Wasser, und zwar $\frac{1}{2}$ von seinem Gewicht enthält, welches für die Zusammensetzung des salzsauren Gases ganz wesentlich ist. Sie fanden nemlich, 1) dass, wenn man salzsaures Gas durch eine Porzellanröhre leitet, in welcher Bleioxyd, oder wasserfreier Baryt, Strontian, Kalk u. s. f. erhitzt werden, salzsaures Bleioxyd und *viel Wasser* erhalten wird, welches mit überschüssiger Salzsäure verbunden am unteren, kalt gehaltenen Ende der Röhre sich ansammelt. Man wusste zwar damals schon, dass bei der gleichen Behandlung des Schwefelwasserstoffgases ebenfalls Wasser erhalten wird, aber die Zusammensetzung dieses Gases war so anerkannt, dass man das zum Vorschein kommende Wasser als ein aus der Verbindung seines Wasserstoffs mit dem Sauerstoff des Metalloxyds entstandene *Product*, nicht als einen *Bestandtheil* des Gases selbst ansehen konnte; 2) dass ein Gemenge von geschmolzenem salzsaurem Silberoxyd (Chlorsilber) mit geschmolzener (wasserfreier) Borsäure sowohl, als mit wasserstofffreier Kohle, durch blosses Glühen nicht zersetzt wird, dass aber sogleich Zersetzung erfolgt, wenn man durch das glühende Gemenge Wasserdämpfe leitet, und dass dann salzsaures Gas in Menge sich entbindet; 3) dass auf gleiche Weise ein Gemenge von geglähtem Kochsalz, salzsaurem Baryt, Strontian oder Kalk mit geglähter Kieselerde, verglaster Borsäure, kurz mit wasserfreien Sauerstoffsäuren, die für sich in der Glühhitze nicht zersetzt werden, in der Glühhitze keine Zersetzung erleidet, dass aber sogleich Zersetzung und Entwicklung von salzsaurem Gas erfolgt, wenn Wasserdämpfe durchgetrieben werden; 4) dass *das oxydirt-salzsaure Gas durch glühende Kohle nicht zersetzt wird*, sondern unverändert, ohne dass kohlen-saures-oder Kohlenoxyd-Gas gebildet wird, durch die Kohle hindurch geht, und dass nur im Anfang des Versuchs, solange die Kohle noch etwas Wasserstoff enthält, eine kleine Menge von salzsaurem Gas sich bildet; 5) dass $\frac{1}{2}$ Maass oxydirt-salzsaures Gas mit $\frac{1}{2}$ Maass Wasserstoffgas 1 Maass salzsaures Gas bildet, ohne dass Wasser sich ausscheidet; 6) dass, wenn oxydirt-salzsaures Gas durch glühende Metalloxyde, wie Kalk u. s. f. geleitet wird, Sauerstoffgas sich entwickelt, und ein trockenes salzsaures Salz, *aber kein Wasser*, erhalten wird.

Alle diese Thatsachen lassen sich erklären, wenn man an-

nimmt, dass das salzsaure Gas chemisch gebundenes Wasser als wesentlichen Bestandtheil enthalte, wie dieses der Versuch no. 1. zu beweisen *scheint*; das oxydirt-salzsaure Gas ist dann eine chemische Verbindung von wasserfreier Salzsäure mit Sauerstoff, da es nach n. 6. kein Wasser enthält. Eine *wasserfreie* Salzsäure kann für sich nicht dargestellt werden; sie ist aber darstellbar in Verbindung mit Wasser als salzsaures Gas, in Verbindung mit Sauerstoff als oxydirt-salzsaures Gas, in Verbindung mit Metallen als wasserfreie salzsaure Metalloxyde. Daher kann auch das oxydirt-salzsaure Gas durch glühende Kohle nicht zersetzt werden, weil, wenn es seinen überschüssigen Sauerstoff an die Kohle abtreten würde, wasserfreie Salzsäure entstehen müsste, die, da sie! in dem angeführten Fall keinen Körper vorfände, zu dem sie Affinität hat, nicht entstehen kann; daher wird aber das oxydirt-salzsaure Gas durch Metalle sehr leicht zersetzt, weil die durch die Zersetzung entstandene Salzsäure zu dem gebildeten Metalloxyd *grosse Affinität* hat und sich mit demselben zu wasserfreiem salzsaurem Metalloxyd *verbindet*. Die wasserfreien salzsauren Salze können aus demselben Grund durch wasserfreie Sauerstoffsäuren nicht zersetzt werden, und werden durch dieselben erst bei Gegenwart von Wasser zersetzt; nur wasserfreie Schwefelsäure zersetzt sie in der Hitze, indem ein Theil der Säure in schweflige Säure und in Sauerstoff zerfällt, welcher sich mit der wasserfreien Salzsäure des Salzes zu oxydirt-salzsaurem Gas verbindet und als solches nebst schwefligsaurem Gas entweicht, während ein anderer Theil Schwefelsäure mit der Basis des Salzes in Verbindung tritt. Die Verbindung der wasserfreien Salzsäure mit Silberoxyd wird durch wasserstoffhaltige Kohle zersetzt, indem der Wasserstoff der Kohle mit dem Sauerstoff des Silberoxyds zu Wasser sich verbindet, das mit der wasserfreien Salzsäure verbunden als salzsaures Gas entweicht, während metallisches Silber zurückbleibt u. s. f. —

Bei dieser Erklärungsweise nimmt man also an: 1) dass es eine wasserfreie Salzsäure gibt, die isolirt nicht dargestellt werden kann; 2) dass diese wasserfreie Salzsäure aus einem unbekanntem, gleichfalls nicht darstellbarem Radical (Murium) und aus Sauerstoff besteht.

Die angeführten Thatsachen lassen sich jedoch auf eine an-

dere, viel einfachere Weise erklären. Die Thatsache no. 1. sagt nicht bestimmt aus, dass das salzsaure Gas *Wasser* enthalte, nur, dass dieses Gas *Wasserstoff* enthalte, wird durch dieselbe bewiesen; das Wasser könnte nemlich aus der Verbindung des Sauerstoffs des Metalloxyds mit dem Wasserstoff des salzsauren Gases entstanden, also ein *Product*, nicht ein *Educt* seyn; man würde dann nicht genöthigt seyn, in dem salzsauren Gas selbst, Sauerstoff als Bestandtheil anzunehmen. Wäre dieses der Fall, so müsste in der Verbindung, welche das salzsaure Gas mit dem Blei eingegangen hat, das letztere in metallischem Zustand sich befinden, indem es seinen Sauerstoff hergegeben hätte, um mit dem Wasserstoff des salzsauren Gases Wasser zu bilden. Der mit dem metallischen Blei verbundene Körper könnte dann aber nichts anderes seyn, als oxydirt-salzsaures Gas; denn nach n. 5. wird salzsaures Gas, wenn man ihm seinen Wasserstoff entzieht, in oxydirt-salzsaures Gas verwandelt, und dieselbe Verbindung, welche man erhält, wenn man salzsaures Gas mit erhitztem Bleioxyd zusammenbringt, erhält man auch, wenn man unmittelbar oxydirt-salzsaures Gas mit metallischem Blei zusammenbringt.

Da nun die Thatsache no. 1. erklärt werden kann, ohne dass man nöthig hat, einen Sauerstoffgehalt in dem salzsauren und mithin auch in dem oxydirt-salzsauren Gas, welches mit Wasserstoffgas salzsaures Gas bildet, anzunehmen, da man ferner auf keine Weise einen Sauerstoffgehalt in dem oxydirt-salzsauren Gas nachweisen kann, insofern dasselbe 1) durch die voltasche Säule nicht zersetzt wird, wie andere oxydirte Körper, deren Sauerstoff am positiven Pol erscheint; insofern dasselbe 2) nicht vermag, glühende Kohle zu oxydiren, und insofern 3) nur dann eine Entwicklung von Sauerstoffgas statt findet, wenn oxydirt-salzsaures Gas mit *oxydirten* Körpern in Berührung kommt, z. B. mit erhitzten Metalloxyden, wobei mithin das entwickelte Sauerstoffgas von diesen oxydirten Körpern, und nicht von dem oxydirt-salzsauren Gas abgeleitet werden kann, so wird die Erklärung der Thatsachen weit einfacher, wenn man das oxydirt-salzsaure Gas als einen *einfachen Körper* betrachtet, der in Verbindung mit Wasserstoffgas salzsaures Gas bildet. Das oxydirt-salzsaure Gas musste nun auch einen andern

Namen bekommen, und Davy nannte es nach seiner Farbe *Chlorine*, *Chlor*. Die Erklärung der Thatsachen wurde nun folgende. Das Chlor kann, als einfacher Körper, weder durch Elektricität, noch durch Kohle zersetzt werden; es könnte sich zwar mit der Kohle möglicherweise *verbinden*, aber eine solche Verbindung lässt sich *auf diese Weise* nicht hervorbringen. Das Chlor verbindet sich mit Metallen zu Chlormetallen (wasserfreien salzsauren Metalloxyden); wird chlorwasserstoffsäures (salzsaures) Gas mit erhitzten Metalloxyden zusammengebracht, so bildet sich Wasser und Chlormetall; wirkt Chlor auf erhitzte Metalloxyde ein, so wird Chlormetall gebildet und Sauerstoffgas entwickelt, wenn überhaupt eine Zersetzung statt findet. Chlormetalle (z. B. Kochsalz) können durch wasserfreie Sauerstoffsäuren nicht zersetzt werden, wenn diese letzteren durch Hitze nicht selbst zersetzt werden; denn die Säure kann sich nicht mit Metallen, sondern nur mit Metalloxyden verbinden; setzt man Wasser zu, so erfolgt Zersetzung, indem das Metall durch den Sauerstoff desselben oxydirt wird und das Chlor mit dem Wasserstoff Salzsäure bildet. Wird die Sauerstoffsäure, wie dieses bei der Schwefelsäure der Fall ist, durch höhere Temperatur in eine niederere Oxydationsstufe (schwellige Säure) und in Sauerstoffgas zersetzt, so verwandelt dieses letztere das Metall des Chlormetalls in Metalloxyd, es bildet sich sauerstoffsäures (schwefelsäures Metalloxyd, und das Chlor des Chlormetalls nebst der gebildeten niedereren Oxydationsstufe der Sauerstoffsäure (schwelligsaures Gas) entweicht. Chlorsilber kann durch reine Kohle nicht reducirt werden, weil sich die Kohle mit Chlor unter diesen Umständen nicht verbindet; enthält die Kohle Wasserstoff, so verbindet sich dieser mit dem Chlor zu salzsaurem Gas und metallisches Silber bleibt zurück. Die Verbindungen des oxydirt-salzsauren Gases mit solchen Elementen, welche, wie Phosphor, Schwefel u. s. f., mit Sauerstoff Säuren bilden, musste man als Verbindungen von wasserfreier Salzsäure mit der wasserfreien Säure, welche das Element mit dem überschüssigen Sauerstoff des oxydirt-salzsauren Gases bildet, betrachten; so entstand z. B. aus der Verbindung des oxydirt-salzsauren Gases mit Phosphor entweder eine Verbindung von wasserfreier Salzsäure mit wasserfreier phosphoriger Säure, oder, bei grösserer Menge

Menge des oxydirt- salzsauren Gases, mit wasserfreier Phosphorsäure; diese wasserfreie Doppelsäuren verwandelten sich in Berührung mit Wasser in wasserhaltige Säuren; in der Ansicht aber, nach welcher das oxydirt- salzsaure Gas ein einfacher Körper ist, bestehen solche Verbindungen aus zwei Elementen, nemlich aus Chlor und einem brennbaren Element, und verwandeln sich gewöhnlich in Berührung mit Wasser in eine Wasserstoffsäure und eine Sauerstoffsäure, weil das Chlor durch den Wasserstoff, das brennbare Element aber durch den Sauerstoff des Wassers sich zu säuern geneigt ist.

Wenn gleich die Ansicht, nach welcher das Chlor ein Element ist, durch ihre viel grössere Einfachheit sich vor derjenigen empfiehlt, nach welcher dasselbe ein Superoxyd eines unbekanntes Körpers ist, der in Verbindung mit einer geringeren Menge von Sauerstoff die ebenfalls in isolirtem Zustand nicht darstellbare wasserfreie Salzsäure bildet, so ist auf der andern Seite die Analogie der Salzsäure mit den Sauerstoffsäuren, ferner die Analogie der wasserfreien salzsauren Salze, welche nach der neuen Ansicht keine Salze mehr in der gewöhnlichen Bedeutung, sondern Chlormetalle sind, so gross, dass sich mehrere Chemiker lange nicht entschliessen konnten, sich für die neue Ansicht zu erklären. Gay-Lussac und Thénard, deren Versuche zu dieser neuen Ansicht geführt haben, welche sie selbst als eine mögliche aufstellten, entschieden sich erst nach Entdeckung des Jods bestimmt für dieselbe, denn das Jod wäre in der älteren Ansicht gleichfalls ein Superoxyd gewesen, welches man aus einem unbekanntes Radical hätte heraufconstruiren müssen; dieses Radical würde in Verbindung mit Sauerstoff eine für sich nicht darstellbare wasserfreie Säure gebildet haben, welche, mit Wasser verbunden, das gewesen wäre, was wir jetzt jodwasserstoffsäures Gas nennen; auf die gleiche Weise hätte die Natur des Broms beurtheilt werden müssen. Aber selbst den Schwefel und das Selen, ja sogar das Tellur hätte man consequenterweise als Superoxyde betrachten müssen, bestehend aus Sauerstoff und unbekanntes Radicalen, welche in Verbindung mit weniger Sauerstoff, für sich nicht darstellbare Säuren gebildet haben würden, die erst mit Wasser verbunden diejenigen Säuren hervorgebracht hätten, welche wir jetzt mit den Namen:

Schwefel - Selen - Tellur - Wasserstoffsäure bezeichnen. Auf diese Weise würde die Chemie mit einer Unzahl von unbekanntem hypothetischen Körpern bereichert worden seyn, aus denen man erst die Körper hätte heraufconstruiren müssen, die wir jetzt als einfache anerkennen. Durch diese Gründe musste man bestimmt werden, die ältere Ansicht von der Natur der Salzsäure, welche diese Säure für eine wasserhaltige Sauerstoffsäure erklärte, fallen zu lassen. — Die Erkenntniss der Natur der Blausäure, die aus Wasserstoff und einem aus Stickstoff und Kohlenstoff zusammengesetzten Radical besteht, und welche der Salzsäure und den übrigen Wasserstoffsäuren in so hohem Grad analog ist, musste die Ueberzeugung von der Richtigkeit der neuen Ansicht noch mehr befestigen.

Verbindungen des Schwefels und Selens mit andern Elementen.

Der Schwefel und das Selen schliessen sich, ungeachtet beide in der Abtheilung der brennbaren Elemente stehen und sich durch ihre physischen Eigenschaften von dem nicht - brennbaren Chlor, Brom, Jod u. s. f. höchst verschieden zeigen, doch unmittelbar an das Chlor, Brom, Jod u. s. f. an. Gerade wie das Chlor u. s. f., bilden Schwefel und Selen, sowohl mit dem Wasserstoff als mit dem Sauerstoff Säuren, und schon die Uebereinstimmung in dieser Hinsicht muss nothwendig auch eine grosse Analogie in den übrigen chemischen Verhältnissen des Schwefels und Selens einerseits, und des Chlors, Broms, Jods andererseits begründen, insofern dadurch die Verbindungen des Schwefels und Selens auch mit andern Elementen, zu dem Wasser, welches bei den meisten chemischen Verbindungen und Trennungen eine so grosse Rolle spielt, in dieselbe Beziehung gesetzt werden, wie die entsprechenden Verbindungen des Chlors u. s. f. Werden nemlich die Schwefel- und Selen-Verbindungen durch Wasser zersetzt, so bildet sich entweder eine Wasserstoffsäure, oder ein wasserstoffsaures Oxyd, d. h. eine salzartige Verbindung, gerade wie dieses bei den Verbindungen des Chlors u. s. f. der Fall ist. — Bei der Auseinandersetzung der allgemeinen chemischen Verhältnisse des Schwefels und des Selens werde ich übrigens blos den Schwefel berücksichtigen, weil das Selen in den meisten Beziehungen mit demselben übereinkommt.

Der Schwefel verbindet sich mit fast allen Elementen; nur kennt man keine Verbindung desselben mit Fluor und Stickstoff, d. h. es ist keine Verbindung bekannt, die blos aus Schwefel und Stickstoff oder Fluor bestünde, ob es gleich mehrere zusammengesetztere Verbindungen gibt, welche Schwefel und Stickstoff enthalten (z. B. schwefelsaures Ammoniak) und selbst solche, die Schwefel und Fluor enthalten.

Bei weitem die meisten, mit Schwefel überhaupt verbindbaren Elemente lassen sich zugleich *direct* mit demselben verbinden; bei einigen jedoch, wie z. B. bei dem Gold, muss die Verbindung auf Umwegen bewerkstelligt werden. Die Verbindung des Schwefels mit mehreren Elementen ist von einer Feuerentwicklung begleitet; z. B. die Verbindung des Schwefels mit Phosphor, mit verschiedenen Metallen, wie Kalium, Kupfer, Eisen, Zinn u. s. f. — Die Verbindungen des Schwefels mit den Metallen sind denen des Chlors u. s. f. insofern analog, als auch sie durch Wasserzersetzung in schwefelwasserstoffsäure Metalloxyde sich verwandeln können. Es gibt jedoch eine weit geringere Anzahl im Wasser löslicher Schwefelmetalle, als es im Wasser lösliche Chlormetalle gibt, und die Mehrzahl der Salzbasen wird durch Schwefelwasserstoff in Wasser und Schwefelmetall entschieden zersetzt. In Beziehung auf die im Wasser löslichen Schwefelmetalle können wiederum die beiderlei bei dem Chlor angeführten Ansichten geltend gemacht werden: Lösen sich die Schwefelmetalle als solche, oder als hydrothionsäure Metalloxyde (als wirkliche Salze) im Wasser auf?

Der Schwefel verbindet sich, wie das Chlor u. s. f., mit den meisten metallischen und nicht - metallischen Elementen in mehreren Verhältnissen; häufig entsprechen diese Verbindungen den Salzbasen oder Säuren, welche dasselbe Element mit Sauerstoff oder Wasserstoff bildet, d. h. sie sind so zusammengesetzt, dass wenn die Verbindung durch Wasser zersetzt wird, entweder der Wasserstoff des Wassers mit dem Schwefel zu Schwefelwasserstoff, der Sauerstoff desselben aber mit dem andern Element zu Salzbasis oder Säure sich verbindet (Schwefelkalium gibt Schwefelwasserstoff und Kali, Schwefelphosphor aber Schwefelwasserstoff und phosphorige Säure), oder dass (was der viel seltenere Fall ist) der Schwefel mit dem Sauerstoff des Wassers zu Säure, und das andere Element mit dem Wasserstoff des-

selben ebenfalls zu Säure sich verbindet (Chlorschwefel). Es gibt aber Fälle, in welchen der Schwefel eine weit grössere Anzahl von Verbindungen mit einem Element eingeht, als dieses mit Sauerstoff Salzbasen oder Säuren, oder überhaupt Verbindungen bildet; so mit Eisen, Kalium und Natrium. Wenn dann solche Schwefelverbindungen, wie es namentlich bei denen des Kaliums der Fall ist, sämmtlich im Wasser löslich sind, so könnte dieses als ein Einwurf gegen die Ansicht geltend gemacht werden, dass diese Verbindungen als schwefelwasserstoffsäure Salze sich im Wasser lösen: aber gerade bei dem Schwefel findet das besondere Verhalten statt, dass er sich mit dem Wasserstoff in zwei Verhältnissen verbindet, und dass diejenige Wasserstoffverbindung, welche die grösste Menge Schwefel enthält, der höchsten Schweflungsstufe des Kaliums proportional, d. h. so zusammengesetzt ist, dass wenn dieses Schwefelkalium durch Wasser sich zersetzt, jene Wasserstoffverbindung des Schwefels — eine in isolirtem Zustand ölarartige Flüssigkeit, der sogenannte Wasserstoffschwefel oder hydrothionige Säure — und Kali entstehen. Die niederste Schweflungsstufe des Kaliums aber ist ebenfalls dem Wasser proportional, d. h. so zusammengesetzt, dass sie durch Wasserzersetzung in die gewöhnliche Verbindung des Wasserstoffs mit Schwefel (Schwefelwasserstoff, Hydrothionsäure) und in Kali zerfällt. Man kann daher alle Auflösungen der verschiedenen Schweflungsstufen des Kaliums in Wasser als hydrothionsaure und hydrothionigsäure Salze und als Gemenge dieser beiden Salze betrachten. Würde der Schwefel mit Wasserstoff nur eine einzige in isolirtem Zustand darstellbare Verbindung bilden, so würde die Ansicht, dass die Schwefelmetalle als solche sich im Wasser lösen, wegen ihrer grösseren Einfachheit allerdings vor der andern, nach welcher sie sich als schwefelwasserstoffsäure Salze lösen, den Vorzug verdienen, weil man in letzterem Fall eine oder

mehrere Schwefelwasserstoffsäuren anzunehmen hätte, die nicht in isolirtem Zustand dargestellt werden, sondern nur in Verbindung mit Salzbasen existiren könnten.

Auch in seinem Verhalten zu Metalloxyden zeigt sich der Schwefel dem Chlor u. s. f. sehr analog, nur bringt der Umstand, dass der Schwefel zum Sauerstoff eine weit grössere Verwandtschaft hat als das Chlor u. s. f., einige Verschiedenheiten in dem Verhalten des Schwefels einerseits und des Chlors u. s. f. andererseits zu den Metalloxyden hervor. Auf solche Metalloxyde, die den Sauerstoff in sehr inniger Verbindung enthalten, wie die Erden, zeigt der Schwefel gar keine Einwirkung. Leichter reducirbare Metalloxyde, wie die meisten eigentlichen (schweren) Metalloxyde, werden durch Erhitzen mit Schwefel in Schwefelmetall und schwefligsaures Gas zersetzt, weil der Sauerstoff unter diesen Umständen nothwendig mit Schwefel sich verbinden muss, während, wenn Chlor unter ähnlichen Umständen zersetzend auf ein Metalloxyd einwirkt, der entwickelte Sauerstoff sich nicht mit Chlor verbinden kann, indem eine Verbindung des Chlors mit Sauerstoff bei höherer Temperatur gar nicht möglich ist. Wirkt dagegen Schwefel auf Metalloxyde ein, deren Metalle sehr geneigt sind, sich mit demselben zu verbinden, und die zugleich eine grosse Verwandtschaft zu Säuren haben, wie die Alkalien, so ist das Resultat im Allgemeinen dasselbe, wie wenn Chlor u. s. f. auf solche Metalloxyde bei Gegenwart von Wasser einwirkt: es bildet sich nemlich ein Schwefelmetall und eine Verbindung des Metalloxyds mit einer Sauerstoffsäure des Schwefels. Der Unterschied ist allein der, dass beim Schwefel dieser Erfolg auch bei Abwesenheit von Wasser und bei Einwirkung einer höheren Temperatur statt findet, während beim Chlor Wasser zugegen seyn muss. Der Grund davon ist offenbar der, weil die Verwandtschaft des Schwefels zum Sauerstoff und der Schwefelsäure zum Alkali viel gröss-

ser ist, als die Verwandtschaft des Chlors zum Sauerstoff und der Chlorsäure zum Alkali; durch höhere Temperatur werden die chlorsauren Alkalien in Sauerstoffgas und Chlor-
metall zersetzt, können sich also unter diesen Umständen gar nicht bilden, während die schwefelsauren Alkalien durch Hitze nicht zersetzt werden. — Wirkt Schwefel auf ein Alkali bei Abwesenheit von Wasser und bei höherer Temperatur ein, so bildet sich *schwefelsaures* Alkali und Schwefelmetall; wirkt er dagegen bei Gegenwart von Wasser und bei blos gelindem Erhitzen ein, so bildet sich eine Verbindung von Alkali mit einer weniger Sauerstoff enthaltenden Säure des Schwefels, nemlich *unterschwefligsaures* Alkali und Schwefelmetall. Da ferner mehrere Metalle, namentlich Alkalimetalle, mit verschiedenen Mengen von Schwefel sich verbinden können, so wird es von der Menge des zugesetzten Schwefels abhängen, ob eine niederere oder höhere Schweflungsstufe des Alkalimetalls gebildet wird.

Wir sehen also, dass man die Neigung des Schwefels, mit Metallen sich zu verbinden, ebenso wie die des Chlors, benützen könnte, um den Schwefel mit Sauerstoff zu verbinden; es geschieht dieses jedoch nie, da man auf viel einfachere Weisen den Schwefel mit Sauerstoff verbinden kann, und da man überdiess durch diese Methode die Schwefelsäure nicht isolirt, sondern in Verbindung mit einem Alkali erhalten würde.

Darstellung des Schwefels und seiner Verbindungen mit den bisher betrachteten Elementen, nemlich dem Sauerstoff, Wasserstoff, Chlor, Brom, Jod.

1. *Darstellung des Schwefels.*

Der Schwefel kommt in der Natur, namentlich in vulkanischen Gegenden, in so grosser Menge rein vor, dass es kaum nöthig ist, von seiner Darstellung zu sprechen. Höch-

stens reinigt man solchen Schwefel durch Destillation von etwas beigemengter Erde. Erhitzt man ihn in einer Retorte mit Vorlage, so schlägt sich zuerst das Schwefelgas in den kalten Hals der Retorte als Pulver nieder; die nachfolgenden heissen Schwefeldämpfe erhitzen aber den Hals der Retorte so, dass der Schwefel schmilzt, in die Vorlage fliesst, und in dieser zu einer Masse erstarrt. — Will man den Schwefel, fein vertheilt, in kleinen Krystallen, als *Schwefelblumen* erhalten, so lässt man die Schwefeldämpfe in einer grossen Kammer, die mit kalter Luft erfüllt ist, sich verdichten und sorgt dafür, dass die Luft nicht bis zum Schmelzen des Schwefels sich erhitze. — Will man den Schwefel noch feiner vertheilt erhalten, so zersetzt man eine Auflösung von hydrothionigsurem Kali oder Natron, welche man durch Zusammenschmelzen von gleichen Theilen Schwefel und kohlensaurem Kali oder Natron und Auflösen der erhaltenen Schwefelleber in Wasser erhält, durch nach und nach zugesetzte wässrige Schwefelsäure oder Salzsäure; es entwickelt sich Schwefelwasserstoffgas und der Schwefel fällt als *Schwefelmilch*, *lac sulphuris*, nieder. — Diejenigen in der Natur in grösserer Menge vorkommenden Verbindungen des Schwefels mit Metallen, welche, wie der Schwefelkies (Schwefeleisen) und Kupferkies (Verbindung von Schwefel, Eisen und Kupfer) einen Theil des Schwefels bei erhöhter Temperatur fahren lassen, werden auch bisweilen zur Darstellung des Schwefels benützt.

2. Verbindungen des Schwefels mit Sauerstoff.

Der Schwefel bildet mit dem Sauerstoff 4 Verbindungen, die sämmtlich saurer Natur sind, nemlich die Schwefelsäure, Unterschwefelsäure, schweflige Säure und unterschweflige Säure. Ich habe schon angeführt (S. 53.), dass durch das Brennen des Schwefels an der Luft blos schweflige Säure gebildet wird und will nun zeigen, wie aus dieser Säure alle übrige entstehen können.

Die *Schwefelsäure*, welche bei der gewöhnlichen Temperatur entweder fest (wasserfreie Schwefelsäure) ist, oder tropfbar-flüssig (Schwefelsäurehydrat), entsteht, wie ebenfalls schon gezeigt wurde, aus der schwefligen Säure dadurch, dass diese letztere in Berührung mit atmosphärischer Luft oder Sauerstoffgas und mit Wasser gebracht wird; sie wird aber auf diese Weise nie dargestellt, da es andere bequemere Methoden gibt, von welchen ich schon hier eine erwähnen will. Mehrere Schwefelmetalle verwandeln sich, wenn man sie entweder an der Luft mehr oder weniger stark erhitzt, oder auch, wenn man sie blos an feuchter Luft liegen lässt, in schwefelsaure Metalloxyde — Die Ursache, warum hier schwefelsaures Metalloxyd gebildet wird, ist offenbar die, weil die Metalloxyde zu der Schwefelsäure eine viel grössere Affinität haben, als zu der schwefligen Säure; auch werden alle schwefligsauren Metalloxyde durch höhere Temperatur zersetzt, und wenn sich anfangs beim Liegen des Schwefelmetalles an der Luft, schwefligsaures Metalloxyd wirklich bildet, so verwandelt es sich bald, durch Aufnahme von mehr Sauerstoff, in schwefelsaures Salz. — Hat dann die Basis keine sehr grosse Affinität zu der Schwefelsäure, d. h. lässt sie die Schwefelsäure in der Hitze, und zwar in nicht zu starker Hitze fahren, so erhält man dadurch ein Mittel zur Darstellung der Schwefelsäure. Alle Schwefelmetalle, welche die Alkalimetalle bilden, verbrennen an der Luft zu schwefelsaurem Alkali, welches aber, wegen der grossen Affinität des Alkalis zur Schwefelsäure, diese in der Glühhitze nicht fahren lässt; man könnte daher auf diese Weise zwar Schwefelsäure darstellen, aber nicht isolirt erhalten, worauf es doch gewöhnlich allein ankommt. Andere Schwefelmetalle, wie Schwefeleisen, Schwefelkupfer, verbrennen an der Luft zu schwefelsaurem Metalloxyd, welches durch erhöhte Temperatur in entweichende Säure und zurückbleibendes Metalloxyd zersetzt wird; das Schwefeleisen verwandelt sich auch bei gewöhnlicher

Temperatur, in feuchter Luft, allmählig in schwefelsaures Eisenoxydul. Aus diesem Salz namentlich stellt man durch Erhitzen die Schwefelsäure dar, welche dabei grösstentheils unzersetzt sich verflüchtigt; zuerst entfernt man das Krystallwasser durch mässige Hitze, hierauf entwickelt man durch stärkere Hitze aus irdenen Retorten mit vorgelegter Vorlage die Säure selbst, welche zwar grösstentheils in chemischer Verbindung mit Wasser überdestillirt, zum Theil jedoch auch als wasserfreie Säure sich entwickelt, welche sich der wasserhaltigen beimengt und ihr die Eigenschaft, an der Luft zu rauchen, ertheilt. Die so dargestellte Schwefelsäure kommt in dem Handel unter dem Namen: *rauchendes Vitriolöl*, *Nordhäuser Vitriolöl*, vor *). — Die Methode, durch welche die gewöhnliche, nicht rauchende Schwefelsäure (englisches Vitriolöl) im Grossen dargestellt wird, kann erst bei dem Stickstoff verständlich gemacht werden.

Die *wasserfreie Schwefelsäure* erhält man durch mässiges Erhitzen des rauchenden Vitriolöls in einer gläsernen Retorte, welche man mit einer trockenen, mit Eis umgebenen Vorlage in Verbindung setzt, in welcher sich die Dämpfe der wasserfreien Säure verdichten. Die wasserfreie Säure erscheint in Form von feinen, weissen, undurchsichtigen Nadeln von 1.97 specif. Gew. Schmilzt bei 20–25°, und verwandelt sich bei etwas höherer Temperatur in einen farblosen Dampf. Bildet an der Luft, indem sie sich mit der Feuchtigkeit derselben verbindet, starke, erstickende Nebel. Erhitzt sich mit Wasser so heftig, dass die Verbindung sogar von einer Lichtentwicklung und Explosion begleitet seyn kann.

Das Vitriolöl, aus welchem durch Erhitzen die wasserfreie

*) Die concentrirte Schwefelsäure führt im gemeinen Leben, wegen ihrer dickflüssigen Beschaffenheit, den Namen *Vitriolöl*, an welchem sich der Anfänger nicht stossen wird.

Schwefelsäure ausgetrieben worden ist, hat die Eigenschaft, an der Luft zu rauchen, verloren; das rauchende Vitriolöl ist daher als eine Verbindung von gemeinem (nicht rauchendem) Vitriolöl mit wasserfreier Schwefelsäure zu betrachten. Dieses gemeine Vitriolöl, welches in der Retorte nach Verjagung der wasserfreien Säure zurückbleibt und welches auf eine später anzugebende Weise im Grossen dargestellt wird, ist eine wasserhelle, ölartige Flüssigkeit von 1.845 specif. Gew., die erst bei 327° ins Sieden kommt, mithin an der Luft, ihrer grossen Affinität zu dem Wasser ungeachtet, nicht mehr raucht. Diese Säure ist eine bestimmte Verbindung von wasserfreier Schwefelsäure mit Wasser, und hat in ihrer Zusammensetzung die grösste Analogie mit den neutralen schwefelsauren Salzen, indem der Sauerstoff der Säure das dreifache ist vom Sauerstoff des Wassers, wie auch in den genannten Salzen der Sauerstoff der Säure das dreifache von dem der Basis ist. Diese Säure gefriert erst bei -25° , während ihre Verbindung sowohl mit wasserfreier Säure (rauchendes Vitriolöl), als auch ihre Verbindung mit noch einmal so viel Wasser, als sie bereits enthält, schon über 0° gefriert. Wird eine mit Wasser verdünnte Schwefelsäure erhitzt, so verdampft zuerst so viel Wasser, bis gemeines Vitriolöl, d. h. diejenige Verbindung der Schwefelsäure mit Wasser, in welcher der Sauerstoff der Säure das dreifache von dem der Basis beträgt, gebildet ist; diese verdampft dann bei stärkerem Erhitzen, als Ganzes, und lässt sich daher durch Destillation reinigen, wobei man die Vorlage wechselt, nachdem das überschüssige Wasser und andere etwa beigemengte flüchtigere Säuren, wie Salzsäure, Salpetersäure, überdestillirt sind.

Die Schwefelsäure lässt sich mit Wasser in allen Verhältnissen mischen, und ihre Affinität zum Wasser ist so gross, dass sie in ganz feuchter Luft das 15 fache ihres Gewichts Wasser anzieht. Vermöge dieser Affinität zum Was-

ser zersetzt sie auch die meisten organischen Verbindungen, die sich, wie z. B. Holz, schwarz färben, wenn sie in concentrirte Schwefelsäure getaucht werden; die Elemente des Wassers, welche nebst Kohlenstoff die organische Substanz bilden, treten nemlich wirklich zu Wasser zusammen, wodurch die Menge des Kohlenstoffs überwiegend wird, denn die gebildete schwarze Substanz ist eine Verbindung von Kohlenstoff mit weniger Wasserstoff und Sauerstoff, als die Substanz vorher enthielt. — Wasserfreie Schwefelsäure in Dampfform durch eine glühende Porzellanröhre geleitet, zersetzt sich in ein Gemeng von 2 Maassen schwefligsaurem Gas auf 1 Maass Sauerstoffgas; dieselbe Zersetzung erleidet theilweise das Vitriolöl. Verschiedene Metalle und andere brennbare Körper entziehen beim Erhitzen dem Vitriolöl den dritten Theil seines Sauerstoffs und verwandeln es in schwefligsaures Gas, indem die gebildeten Oxyde, wenn sie Salzbasen sind, mit unzersetzter Säure zu Salz sich verbinden; beim Einwirken von Kohle auf Schwefelsäure bildet sich kohlen-saures Gas neben schwefligsaurem Gas; Phosphor entzündet sich sogar in Vitriöldampf, und scheidet Schwefel aus. Feuerbeständige Salzbasen (Kalk, Baryt, Bleioxyd u. s. f.) verbinden sich mit der wasserfreien Schwefelsäure des Vitriolöls und treiben das Wasser aus.

Da die Schwefelsäure mit Baryt eine im Wasser und Säuren ganz unauflösliche Verbindung bildet, so hat man an dem Baryt und den auflöslichen Barytsalzen ein vortreffliches Mittel, die Gegenwart der Schwefelsäure in einer Auflösung zu erkennen, sie mag nun entweder frei oder an Basen gebunden in derselben vorkommen, und umgekehrt dient die Schwefelsäure zur Erkennung der Gegenwart des Baryts in einer Flüssigkeit.

Die Schwefelsäure kommt zwar fertig gebildet in der Natur in sehr grosser Menge vor, aber nicht in isolirtem Zustand, sondern in Verbindung mit starken Salzbasen, na-

mentlich Kalk, Baryt, Bittererde u. s. f., aus welcher sie durch Hitze nicht ausgetrieben werden kann; ja es gibt keine einzige Säure, welche die Schwefelsäure aus diesen Verbindungen bei der gewöhnlichen Temperatur auszutreiben vermöchte, denn die Schwefelsäure ist bei der gewöhnlichen oder wenig erhöhter Temperatur die stärkste aller Säuren. Es gibt zwar einige ausgezeichnet feuerbeständige Säuren, wie Borsäure, Phosphorsäure, Kieselsäure, welche in sehr hoher Temperatur die Schwefelsäure aus ihren Verbindungen austreiben: aber dann wird sie immer in Sauerstoffgas und in schweflige Säure zersetzt. Der schwefelsaure Kalk (Gyps), der so häufig in der Natur vorkommt, kann daher zur Darstellung der Schwefelsäure gar nicht benützt werden. Aus den angeführten Gründen ist aber auch die Schwefelsäure, in technischer Beziehung, bei weitem die wichtigste aller Säuren, und die verbesserten Methoden ihrer Darstellung im Grossen haben einen ungeheuren Aufschwung in den Künsten und Gewerben hervorgebracht.

Die *Unterschwefelsäure*, welche man bloß als tropfbare Flüssigkeit in Verbindung mit Wasser kennt, entsteht aus der schwefligen Säure dadurch, dass man letztere auf Mangansuperoxyd, das mit Wasser angerührt wird, einwirken lässt, wobei dieses seinen überschüssigen Sauerstoff an die schweflige Säure abtritt, um sie in Unterschwefelsäure zu verwandeln, die mit dem Manganoxydul ein auflösliches Salz bildet. Alle andere Superoxyde, ausser dem Mangansuperoxyd, verwandeln die schweflige Säure in Schwefelsäure, die sich mit dem gebildeten Oxyd verbindet. Es ist eine merkwürdige Eigenschaft der Unterschwefelsäure, dass sie mit sämtlichen Salzbasen im Wasser auflösliche Salze bildet, während sowohl Schwefelsäure als schweflige Säure mit mehreren Salzbasen zu im Wasser unauflöslichen Salzen sich verbinden. Um nun die Unterschwefelsäure aus ihrer Verbindung mit Manganoxydul zu isoliren, wird sie (da das Manganoxydul

mit Säuren meist im Wasser auflösliche Salze bildet) zuerst an eine Basis gebunden, welche mit andern Säuren unauflösliche Salze bildet; man setzt daher in Wasser gelösten Baryt zu, der sich mit der Unterschwefelsäure verbindet, und das Manganoxydul niederschlägt. Der so gebildete unterschwefelsaure Baryt wird hierauf durch verdünnte Schwefelsäure, die mit dem Baryt eine unauflösliche Verbindung bildet, und in der genau hierzu erforderlichen Menge zugesetzt wird, zersetzt.

Die wässrige Unterschwefelsäure lässt sich durch Abdampfen unter der Luftpumpe mittelst einer Schaaale Vitriolöl, das den Wasserdampf verschluckt, bis zu einem specif. Gew. von 1.347 ohne Zersetzung concentriren; versucht man die Flüssigkeit noch mehr zu concentriren, so zersetzt sich die Säure in zurückbleibende Schwefelsäure und sich entwickelndes schwefligsaures Gas. Man kennt die Unterschwefelsäure in wasserfreier Form nicht. Die wasserhaltige Säure ist eine farblose, geruchlose Flüssigkeit, die in der Kälte weder von Chlor noch von Salpetersäure in Schwefelsäure verwandelt wird.

Die neutralen unterschwefelsauren Salze verwandeln sich beim Erhitzen, unter Entwicklung von schwefligsaurem Gas, in neutrale schwefelsaure Salze; die sich entwickelnde schweflige Säure enthält eben so viel Schwefel, wie die Schwefelsäure des zurückbleibenden schwefelsauren Salzes.

Die *schweflige Säure*, welche bei der gewöhnlichen Temperatur gasförmig, in sehr niederer Temperatur aber tropfbarflüssig, ja sogar fest ist, entsteht zwar beim Verbrennen des Schwefels an der Luft, wird aber selten auf diese Weise dargestellt, weil sie so mit dem Stickgas der Luft gemengt erhalten würde. Der gewöhnliche Gang ist vielmehr der, dass man die durch Verbrennen des Schwefels an der Luft erhaltene schweflige Säure durch eine später anzugebende Methode in Schwefelsäure verwandelt, und die so

erhaltene Schwefelsäure zur Darstellung der schwefligen Säure benützt. Die Schwefelsäure lässt sich aber in schweflige Säure dadurch verwandeln, dass man auf sie verschiedene brennbare Körper einwirken lässt, die ihr nur einen Theil ihres Sauerstoffs entziehen. Bildet der brennbare Körper mit dem Sauerstoff eine Säure, so wird die ganze Menge der Schwefelsäure in schweflige Säure verwandelt; bildet dagegen der brennbare Körper mit Sauerstoff eine Basis, so wird nur ein Theil der Schwefelsäure in schweflige Säure verwandelt, indem die entstandene Salzbasis mit einem Theil unzersetzt gebliebener Schwefelsäure zu einem Salz sich verbindet. So erhält man durch Erhitzen von Schwefelsäure mit Kohle, schwefelsaures und kohlen-saures Gas; durch Erhitzen von Schwefelsäure mit verschiedenen Metallen, wie Kupfer, Quecksilber, Silber u. s. f., schweflig-saures Gas und schwefelsaures Metalloxyd. Man wählt zu dieser Zersetzung solche Metalle; welche das Wasser nicht zu zersetzen vermögen; Eisen und Zink z. B. geben mit verdünnter Schwefelsäure blos Wasserstoffgas, kein schweflig-saures Gas, weil sie in diesem Fall nicht durch den Sauerstoff der Schwefelsäure, sondern des Wassers oxydirt werden; nur wenn auf diese Metalle concentrirte Schwefelsäure einwirkt, entwickelt sich, anfangs jedoch zugleich mit Wasserstoffgas, schweflig-saures Gas. — Die Verwandtschaft des Phosphors zu dem Sauerstoff ist so gross, dass nur die Schwefelsäure beim Erhitzen die ganze Sauerstoffmenge entzieht und Schwefel ausgeschieden wird. Zusammengesetzte brennbare Körper, wie z. B. Holz, die aus Sauerstoff, Wasserstoff und Kohle bestehen, zersetzen sich, mit Schwefelsäure erwärmt, in Wasser, kohlen-saures und schweflig-saures Gas, welches letztere im Grossen gewöhnlich aus Holz und Schwefelsäure dargestellt wird, wenn eine Verunreinigung durch kohlen-saures Gas nichts zu bedeuten hat. — Das schweflig-saure Gas wird ferner bisweilen durch Erhitzen des Schwefels mit verschie-

denen Metalloxyden oder Superoxyden, namentlich Mangan-Superoxyd und Oxyd u. s. f. dargestellt; am häufigsten stellt man das reine schweflige Gas mittelst Kupfer oder Quecksilber dar, die man mit Vitriolöl erhitzt. —

Die schweflige Säure erscheint unter den gewöhnlichen Umständen als ein farbloses, nicht brennbares, zum Unterhalten des Verbrennens untaugliches Gas von stechendem, erstickendem Geruch, und 2.22 specif. Gew. Das Gas lässt sich, schon bei dem gewöhnlichen Druck der Atmosphäre, blosse Erkältung sehr leicht zu einer tropfbaren Flüssigkeit durch verdichten, indem man es zuerst dadurch, dass es durch eine mit Chlorcalcium gefüllte Röhre geleitet wird, entwässert, und dann in eine mit einer Mischung von 2 Th. Eis und 1 Th. Kochsalz umgebene kleine Flasche leitet. Diese tropfbar-flüssige schweflige Säure ist eine farblose, sehr dünnflüssige Flüssigkeit von 1.45 specif. Gewicht, die bei gewöhnlichem Luftdruck schon bei -10° siedet und bei ihrer Verwandlung in Gas eine sehr heftige Erkältung bewirkt, so dass die noch nicht verdampfte Säure so stark abgekühlt wird, dass die Verdampfung langsamer von staten geht. Die Kälte, welche bei der Vergasung der schwefligen Säure sich erzeugt, ist so heftig, dass wenn man diese Säure unter der Glocke der Luftpumpe sich vergassen lässt, ein Theil derselben zu einer weissen, flockigen Masse krytallisirt. — Die wässrige schweflige Säure erhält man, wenn schwefligsaures Gas in Wasser geleitet wird. Dieses Gas wird vom Wasser bei weitem nicht in der grossen Menge verschluckt, wie salzsaures Gas; Wasser verschluckt bei $+18^{\circ}$ nur sein 44 faches Volumen Gas. Die wässrige schweflige Säure ist farblos, riecht, wie brennender Schwefel, verwandelt sich an der Luft zum Theil in Schwefelsäure, während ein anderer Theil als schwefligsaures Gas entweicht. Die schweflige Säure besitzt die Eigenschaft, verschiedene vegetabilische und thierische Stoffe zu bleichen, wobei der

Farbstoff theils wirklich zerstört, theils nur dadurch entfernt zu werden scheint, dass er mit der schwefligen Säure eine farblose Verbindung eingeht. Ersteres findet bei wollenen Zeugen statt, die ihre Farbe für immer verlieren; die schweflige Säure scheint in diesem Fall dem Chlor analog, nemlich durch Entmischung des Farbstoffs zu wirken. — So wie nemlich Chlor dadurch bleicht, dass es sich mit dem Wasserstoff des färbenden Stoffs zu Salzsäure verbindet, nach welcher Zersetzung die färbende Substanz aufhört, gefärbt zu erscheinen, so scheint die bleichende Wirkung der schwefligen Säure in dem angeführten Fall darinn, dass sie sich mit Sauerstoff der färbenden Substanz zu Schwefelsäure verbindet, begründet zu seyn. Da, wo die schweflige Säure auf die zuletzt genannte Weise bleicht, lässt sich durch Zusatz einer stärkeren Säure, welche, wie z. B. die Schwefelsäure, die farblose Verbindung der schwefligen Säure mit dem Farbstoff zersetzt und die schweflige Säure austreibt, die Farbe wieder herstellen, wie dieses namentlich bei verschiedenen vegetabilischen Farbstoffen der Fall ist. Das Bleichen wollener und seidener Zeuge durch schweflige Säure geschieht auf die Weise, dass man die angefeuchteten Zeuge in einer verschlossenen Kammer aufhängt, in welcher Schwefel verbrannt wird. — Durch Chlor, Brom, Jod, Sauerstoffgas wird die schweflige Säure nur bei Gegenwart von Wasser in Schwefelsäure verwandelt; bei der Einwirkung der drei zuerst genannten Körper wird Wasser zersetzt und es werden Wasserstoffsäuren gebildet. Die schweflige Säure wird aus ihrer Verbindung mit Salzbasen durch die meisten Säuren, wie Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure ausgetrieben, dagegen treibt sie die Kohlensäure aus ihren Verbindungen aus, und man kann sich daher zur Darstellung der schwefligsauren Salze der kohlen-sauren Verbindungen der Salzbasen bedienen.

Die *unterschweflige Säure* ist wegen ihrer grossen Neigung, in schweflige Säure und Schwefel zu zerfallen, in isolirtem Zustand gar nicht bekannt, jedenfalls hat sie, einmal isolirt, kaum eine augenblickliche Existenz; man kennt sie

vielmehr bloß in ihrer Verbindung mit Salzbasen. Die unterschwefligsauren Salze werden am leichtesten dadurch rein erhalten, dass man das im Wasser gelöste schwefligsaure Salz mit Schwefel kocht, wobei die schweflige Säure genau noch einmal so viel Schwefel aufnimmt, als sie bereits enthält und dadurch sich in unterschweflige Säure verwandelt; sie bilden sich auch beim Kochen von im Wasser gelösten Alkalien mit Schwefel, so wie beim Auflösen gewisser Metalle, namentlich Zink, in wässriger schwefliger Säure, welche einen Theil ihres Sauerstoffs an das Zink abtritt und dadurch in unterschweflige Säure sich verwandelt, die mit dem gebildeten Oxyd ein Salz bildet.

3. Verbindungen des Schwefels mit Wasserstoff.

Es wurde bereits bemerkt, dass es deren zwei gibt, von welchen diejenige, welche bei gleicher Menge von Schwefel die grösste Menge von Wasserstoff enthält, die gewöhnliche ist. Diese Verbindung, welche unter den gewöhnlichen Umständen gasförmig ist, durch Kälte und starken Druck aber zu einer tropfbaren Flüssigkeit sich verdichten lässt, wird *Schwefelwasserstoff*, *Schwefelwasserstoffgas* oder *Hydrothionsäure* genannt. Sie lässt sich zwar direct aus Schwefel und Wasserstoff darstellen, indem man Schwefel in Wasserstoffgas erhitzt, oder durch geschmolzenen Schwefel Wasserstoffgas leitet, aber die Verbindung geht auf diese Weise sehr langsam und unvollständig von statten. Das Schwefelwasserstoffgas wird immer auf die Weise erhalten, dass man Schwefelmetalle, seyen diese nun im Wasser auflöslich oder nicht, durch wässrige Säuren zersetzt; es geht hiebei eine Zersetzung des Wassers vor sich, dessen Sauerstoff das Metall zu einer Salzbasis oxydirt, die sich mit der zugesetzten Säure zu einem Salz verbindet, während der Wasserstoff des Wassers mit dem Schwefel Schwefelwasserstoff bildet, der sich gasförmig entwickelt. —

Die Schwefelmetalle sind entweder dem Wasser und dem Schwefelwasserstoff proportional zusammengesetzt oder nicht; dem Wasser und dem Schwefelwasserstoff proportional sind sie dann zusammengesetzt, wenn der Wasserstoff, der dadurch aus dem Wasser frei wird, dass der Sauerstoff des Wassers das Metall in Salzbasis verwandelt, genau hinreicht, den Schwefel in Schwefelwasserstoff zu verwandeln, ohne dass ein Ueberschuss von Schwefel oder von Wasserstoff bleibt. Die im Wasser löslichen Schwefelmetalle, welche die Alkalimetalle bilden, werden, sie mögen dem Schwefelwasserstoff und dem Wasser proportional zusammengesetzt seyn oder nicht, durch verdünnte Säuren in sich entwickelndes Schwefelwasserstoffgas und in Salz, wenigstens in der Hitze zersetzt, ein etwaiger Ueberschuss des Schwefels scheidet sich dabei (als sogenannte Schwefelmilch (*lac sulphuris*) aus; diejenigen Schwefelmetalle dagegen, welche die schweren Metalle bilden, werden, wenn sie einen Ueberschuss von Schwefel enthalten, d. h. dem Schwefelwasserstoff und dem Wasser nicht proportional zusammengesetzt sind, so wie übrigens auch viele andere, die dem Schwefelwasserstoff und dem Wasser proportional zusammengesetzt sind, durch verdünnte Säuren häufig nicht zersetzt; — so gibt das dem Wasser und Schwefelwasserstoff proportionale Schwefeleisen mit wässrigen Säuren Schwefelwasserstoffgas und ein Eisenoxydulsalz, während das Schwefeleisen mit doppelt so grossem Schwefelgehalt durch solche Säuren nicht zersetzt wird. — Säuren, welche, wie die Salpetersäure, gerne Sauerstoff an brennbare Körper abtreten, verwandeln viele Schwefelmetalle in schwefelsäure Metalloxyde.

Das Schwefelwasserstoffgas wird am besten aus Schwefeleisen mittelst verdünnter Schwefelsäure dargestellt; das Gas entwickelt sich ohne Anwendung äusserer Wärme. Das Schwefeleisen aber erhält man sehr einfach dadurch, dass man eine weissglühende Eisenstange mit Schwefel in Berüh-

II..

rung bringt, wobei die Verbindung des Schwefels und Eisens unter lebhafter Feuerentwicklung erfolgt; bisweilen wird auch Schwefelmangan oder Schwefelantimon zur Darstellung des Schwefelwasserstoffgases gebraucht.

Das Schwefelwasserstoffgas ist ein farbloses Gas von sehr eckelhaftem Geruch nach faulen Eiern (oder vielmehr der Geruch der faulen Eier rührt von dem bei der Fäulniss sich entwickelnden Schwefelwasserstoffgas her), es lässt sich an der Luft entzünden und brennt, wobei Wasser und schwefelige Säure gebildet werden; brennende Körper erlöschen in demselben. Röthet Lacmus. Specif. Gew. = 1.19. In grösserer Menge eingeathmet, tödtet es augenblicklich: ist aber nur eine geringe Menge der Luft beigemischt, so kann man diese ohne Gefahr respiriren. — Der zu einer tropfbaren Flüssigkeit verdichtete Schwefelwasserstoff ist eine farblose, klare, höchst dünnflüssige Flüssigkeit von 0.9 specif. Gew., die bei -19° noch nicht gefriert.

Das Verhalten des Schwefelwasserstoffgases zu Metallen und Metalloxyden ist dem des salzsauren Gases analog. Mehrere Metalle zersetzen das Schwefelwasserstoffgas bei erhöhter Temperatur in Schwefelmetall und Wasserstoffgas von unverändertem Umfang (Zinn); Kalium und Natrium verbinden sich dabei nicht nur mit dem Schwefel, sondern auch mit der Hälfte des Wasserstoffs, so dass nur ein Volumen Wasserstoffgas, der Hälfte von dem Volumen des Schwefelwasserstoffgases gleich, zurückbleibt; man erhält dadurch eine aus Schwefelmetall und Schwefelwasserstoff bestehende Verbindung, die sich im Wasser zu saurem hydrothionsaurem Alkali löst. Die meisten Metalloxyde werden durch Schwefelwasserstoffgas bei gewöhnlicher oder erhöhter Temperatur in Schwefelmetall und Wasser zersetzt, weil die Summe der Verwandtschaften zwischen Schwefel und Metall, und Sauerstoff und Wasserstoff einerseits, in der Regel grösser ist als die Summe der Verwandtschaften zwischen Schwefel

und Wasserstoff, und Metall und Sauerstoff andererseits. Die Erden aber, deren Metalle zum Sauerstoff eine so grosse Affinität haben, werden durch Schwefelwasserstoff nicht zersetzt, auch geht der Schwefelwasserstoff, als eine sehr schwache Säure, mit mehreren derselben keine Verbindung ein. Sehr viele sauerstoffhaltige Körper, die nicht die Natur von Salzbasen haben, zersetzen das Schwefelwasserstoffgas vorzüglich durch Oxydation des Wasserstoffs; so zersetzt schwefligsaures Gas dasselbe in Wasser und Schwefel, eben so wird es von Salpetersäure, Chlorsäure u. s. f. zersetzt.

Vom Wasser wird dieses Gas, jedoch nicht in bedeutender Menge, verschluckt; 1 Maass Wasser scheint bei der gewöhnlichen Temperatur höchstens 3 Maasse Gas zu verschlucken. Man erhält eine farblose Flüssigkeit, vom Geruch des Gases, die Lacomus röthet, und an der Luft sich bald unter Bildung von Wasser und Ausscheidung von Schwefel zersetzt. Die natürlichen Schwefelwasser, *hepatische Wasser*, sind Quellwasser, welche Schwefelwasserstoff nebst verschiedenen Salzen enthalten.

Das Schwefelwasserstoffgas ist ein vortreffliches Mittel, um viele mit Säuren verbundene und im Wasser gelöste Metalloxyde auszuscheiden, und um verschiedene solche Metalloxyde von einander zu trennen. Die meisten schweren Metalloxyde werden durch Schwefelwasserstoff in Wasser und unauf lösliches Schwefelmetall zersetzt. Wird ein solches Schwefelmetall auch durch Säuren nicht zersetzt, so wird durch Schwefelwasserstoffgas aus dem in Wasser gelösten Metallsalz das Metall als Schwefelmetall niedergeschlagen — wie aus aufgelösten Bleisalzen das Blei —; ist dagegen ein solches Schwefelmetall zwar unauf löslich in Wasser, wird es aber durch Säuren in Schwefelwasserstoffgas und Metallsalz zersetzt, so kann ein solches Metall aus seinen Auflösungen in Säuren, zumal bei überschüssiger Säure, durch Schwefelwasserstoffgas unmittelbar nicht niedergeschla-

gen werden, wird aber niedergeschlagen, wenn man ein auflösliches schwefelwasserstoffsäures Salz mit dem Metallsalz zusammenbringt; — so wird schwefelsaures Eisenoxydul zwar nicht durch Schwefelwasserstoffgas, wohl aber durch schwefelwasserstoffsäures Kali gefällt, indem Schwefeleisen, Wasser und schwefelsaures Kali gebildet werden, und keine freie Schwefelsäure in der Flüssigkeit entstehen kann.

Die zweite Verbindung des Schwefels mit dem Wasserstoff, welche bei gleicher Menge des Schwefels weniger Wasserstoff enthält als der Schwefelwasserstoff, ist der *Wasserstoffschwefel* oder die *hydrothionige Säure*. Die Darstellung dieser sehr leicht zersetzbaren Verbindung beruht im Wesentlichen in Folgendem. Mehrere Alkalimetalle, namentlich Kalium, Natrium, Calcium, können sich mit mehr Schwefel verbinden, als diejenige Verbindung enthält, welche durch Wasserzersetzung in Schwefelwasserstoffgas und Alkali zerfällt. Solche Verbindungen erhält man durch Zusammenschmelzen der reinen oder kohlen-sauren Alkalien mit überschüssigem Schwefel, in welchem Fall sie mit schwefelsaurem Alkali gemengt erhalten werden, man kann sie aber auch durch Kochen der Alkalien mit überschüssigem Schwefel hervorbringen, wobei sie jedoch mit unterschwefligsaurem Alkali gemengt erhalten werden. Wird dann eine Flüssigkeit, die man dadurch erhält, dass man ein Gemeng von gleichen Theilen Schwefel und kohlen-saurem Kali in glühendem Fluss zusammenschmilzt, und die im Wasser gelöste Masse mit Schwefelblumen kocht, in kleiner Menge auf einmal in überschüssige verdünnte Salzsäure gegossen, so scheidet sich die hydrothionige Säure als eine gelbe, ölige, halbflüssige Masse aus. Jene Flüssigkeiten können nemlich als hydrothionigsaure Alkalien betrachtet werden, die durch Säuren auf die angegebene Weise zersetzt werden. Würde man umgekehrt die Salzsäure in die Auflösung des hydrothionigsauren Alkalis giessen, so würde keine hydrothionige Säure ausge-

schieden, vielmehr blos Schwefel niedergeschlagen und Hydrothionsäure entwickelt werden. Es scheint, dass die hydrothionige Säure nur bei Gegenwart einer stärkeren Säure bestehen könne; wird sie sich selbst überlassen, so zersetzt sie sich sehr bald in Schwefelwasserstoffgas, welches entweicht, und in zurückbleibenden Schwefel.

In diesem Wasserstoffschwefel scheint der Schwefelwasserstoff durch Hülfe von Wasser, welches einen Bestandtheil des Wasserstoffschwefels ausmacht, in Verbindung mit dem Schwefel erhalten zu werden, denn er zersetzt sich sehr rasch in sich entwickelndes Schwefelwasserstoffgas und in Schwefel, wenn man ihn mit Körpern in Berührung bringt, die sich, wie trockenes Chlorcalcium, verwittertes Glaubersalz u. s. f., begierig mit Wasser verbinden. — Wird zur Darstellung des Wasserstoffschwefels eine auf nassem Weg bereitete Schwefelverbindung angewendet, die daher unterschwefligsaures Alkali beigemischt enthält, so wird die unterschweflige Säure dieses Salzes durch die Salzsäure in schweflige Säure und in Schwefel zersetzt; die schweflige Säure aber wirkt zersetzend auf den Schwefelwasserstoff ein, indem sich Schwefel und Wasser bildet. Daher kommt es, dass die Zusammensetzung des auf solche Weise dargestellten Wasserstoffschwefels ungleichförmig ist, und dass sich die Verbindung noch viel schneller zersetzt, als wenn man sich zu ihrer Darstellung einer Schwefelverbindung bedient, die auf trockenem Weg erhalten wurde, mithin nur schwefel-saures, nicht unterschwefligsaures Alkali beigemischt enthalten kann.

4. Verbindungen des Schwefels mit Chlor, Brom und Jod.

Mit dem Chlor bildet der Schwefel zwei Verbindungen, eine rothe und eine gelbe; erstere entspricht der unterschwefligen Säure, letztere aber keiner bekannten Oxydationsstufe des Schwefels. —

Die gelbe Verbindung wird erhalten, wenn man in der

Kälte trockenes Chlorgas durch Schwefelblumen leitet, und die Operation unterbricht, bevor die ganze Menge des Schwefels verschwunden ist; man destillirt die Masse bei gelinder Wärme, und befreit die überdestillirte Flüssigkeit durch nochmalige Destillation von etwas überschüssigem Schwefel. — Dieser Chlorschwefel (Schwefelchlorür) ist gelb, etwas zähe nach Art der fetten Oele, von 1.687 spec. Gew. Siedet bei 138°. Zersetzt sich, durch längeres Schütteln mit Wasser, in Salzsäure, Schwefel und unterschweflige Säure, welche sich allmählig in schweflige Säure und Schwefel zersetzt. Löst beim Erwärmen noch mehr Schwefel auf, der beim Erkalten herauskrystallisirt. Bildet mit trockenem Ammoniakgas eine purpurfarbene, nicht näher untersuchte Verbindung. — Dieser Chlorschwefel ist deswegen merkwürdig, weil er die Existenz einer Sauerstoffverbindung des Schwefels wahrscheinlich macht, welche weniger Sauerstoff als die unterschweflige Säure enthalten würde.

Die *rothe* Verbindung des Schwefels mit Chlor wird erhalten, wenn man einen Ueberschuss von Chlor über Schwefelblumen leitet, bis der Schwefel gänzlich verschwunden ist. Durch wiederholte Destillation in einem mit Chlorgas erfüllten Apparat erhält man die Verbindung rein. — Dieser Chlorschwefel (Schwefelchlorid) ist eine tief granatrothe, sehr flüssige Flüssigkeit, die bei 64° siedet. Specif. Gewicht = 1.620. Er ist der unterschwefligen Säure proportional zusammengesetzt, wird daher durch Wasser in Salzsäure und unterschweflige Säure zersetzt, welche letztere dann weiter in schweflige Säure und Schwefel zerfällt. Dieses Schwefelchlorid entfärbt schwefelsauren Indigo nicht, enthält mithin kein ungebundenes Chlor. Es verbindet sich, wie das Schwefelchlorür, mit trockenem Ammoniak, wobei ein pulverförmiger, purpurfarbener Körper, neben viel salzsaurem Ammoniak gebildet wird. — Durch Salpetersäure

wird der Schwefel beider Arten von Chlorschwefel in Schwefelsäure verwandelt.

Mit *Brom* bildet der Schwefel zwei, denen des Chlors analoge Verbindungen. — Mit *Jod* verbindet sich der Schwefel nur bei etwas erhöhter Temperatur; die Verbindung geht auch unter Wasser vor sich. Sie ist im Wasser unauflöslich, wird mithin nicht durch Wasser zersetzt.

Darstellung des Selens und seiner Verbindungen mit den bisher betrachteten Elementen.

1) *Selen*. Dieser Körper findet sich hauptsächlich in Verbindung mit verschiedenen Metallen, Blei, Silber, Kupfer, Quecksilber u. s. f., und die Selenmetalle haben oft eine täuschende Aehnlichkeit mit den entsprechenden Schwefelmetallen. Auch in mehreren Schwefelkiesen findet sich etwas Selen, so wie in manchem vulkanischem Schwefel. Der Bodensatz, der sich bei der Fabrikation der Schwefelsäure in Bleikammern absetzt, enthält häufig etwas Selen, und wird zur Darstellung desselben benützt. Man trocknet diesen Bodensatz, erhitzt ihn in einer Porzellanröhre nicht bis zum Schmelzen, und leitet trockenes Chlorgas darüber; die sich bildenden Dämpfe von Chlorselen und Chlorschwefel lässt man in ein wasserhaltendes Gefäss treten: es schlägt sich selenhaltiger Schwefel nieder, und die davon abfiltrirte Flüssigkeit lässt, mit wässrigem schwefligsaurem Kali erhitzt, reines Selen fallen. Durch das Wasser wird nemlich der Chlorschwefel in Salzsäure und unterschweflige Säure, das Chlorselen in Salzsäure und selenige Säure zersetzt; die unterschweflige Säure, welche isolirt nicht bestehen kann, zersetzt sich sogleich in niederfallenden Schwefel und in schweflige Säure, und die Flüssigkeit enthält daher Salzsäure, schweflige und selenige Säure. Ein Theil der selenigen Säure scheint sogleich durch schweflige Säure in

Selen und Schwefelsäure zersetzt zu werden, daher der niederfallende Schwefel selenhaltig ist; beim Kochen mit schwefligsaurem Kali aber, dessen schweflige Säure durch die freie Salzsäure in Freiheit gesetzt wird, fällt alles Selen der selenigen Säure nieder, indem sich die schweflige Säure auf Kosten des Sauerstoffs der selenigen Säure in Schwefelsäure verwandelt.

2) *Verbindungen des Selens mit Sauerstoff.*

Es sind drei Verbindungen des Selens mit Sauerstoff bekannt: gasförmiges Selensuboxyd, selenige Säure und Selensäure.

Beim Brennen des Selens an der Luft bildet sich Selensuboxyd und selenige Säure; das Selen ist aber weit schwieriger brennbar als der Schwefel, verdampft bei gelindem Erhitzen an der Luft unverändert, und verbrennt bloß bei stärkerem Erhitzen, z. B. durch Berührung mit einer Flamme. Das *Selensuboxyd* lässt sich von der selenigen Säure durch Schütteln mit Wasser, welches diese letztere auflöst, trennen, es ist dann nur noch mit Sauerstoffgas gemengt, wenn das Brennen des Selens in Sauerstoffgas erfolgt war. — Das Selensuboxyd ist eine durch einen durchdringenden Rettiggeruch ausgezeichnete gasförmige Verbindung, die vom Wasser nur wenig verschluckt wird, und Lacmus nicht röthet.

Die *selenige Säure* wird nicht nur durch das Brennen des Selens an der Luft erhalten, indem man durch in einer gläsernen Kugel bis zum Kochen erhitztes Selen Sauerstoffgas leitet, wobei die durch Verbrennen entstandene Säure sich sublimirt, sondern noch bequemer aus Chlorselen, das durch Wasser in Salzsäure und selenige Säure zersetzt wird; zuerst verdampft die Salzsäure, später sublimirt sich die selenige Säure als ein fester, krystallisirter, leichter als Vitriol verdampfbare Körper.

Die *Selensäure* ist blos in Verbindung mit Salzbasen oder mit Wasser bekannt. Sie bildet sich beim Glühen von Selen, seleniger Säure oder selenigsauren Salzen mit salpetersaurem Kali. In Verbindung mit Wasser stellt sie eine dem Vitriolöl ähnliche Flüssigkeit dar.

3) *Verbindung des Selens mit Wasserstoff.*

Das *Selenwasserstoffgas* (*Hydroselensäure*) ist die einzige bekannte Verbindung des Selens mit dem Wasserstoff, die man auf dieselbe Weise, wie den Schwefelwasserstoff, durch Zersetzung von Selenmetallen, z. B. Selenkalium, Selenisen, mittelst verdünnter Säuren erhält. Das Selenwasserstoffgas hat die grösste Analogie mit dem Schwefelwasserstoffgas; es wird vom Wasser in bedeutender Menge verschluckt, die Flüssigkeit röthet *Lacmus* u. s. f. Merkwürdig ist die ausserordentlich heftige Wirkung, welche dieses Gas auf den Organismus zeigt, selbst wenn es nur äusserlich mit Theilen des Körpers in Berührung kommt.

4) *Die Verbindungen des Selens mit Chlor und Brom* sind den Schwefelverbindungen dieser Elemente analog. Eine Verbindung des Selens mit *Jod* ist nicht dargestellt.

5) Mit *Schwefel* lässt sich das Selen in allen Verhältnissen zusammenschmelzen.

Verbindungen des Phosphors und Arseniks mit andern Elementen.

Diese beiden Elemente zeigen eine so merkwürdige Analogie in ihren chemischen Verhältnissen, dass sie neben einander aufgeführt werden müssen, ungeachtet der Phosphor zu den nicht-metallischen, der Arsenik aber zu den metallischen Elementen gezählt wird. Phosphor und Arsenik bilden mit Sauerstoff Säuren, mit Wasserstoff aber keine saure Verbindungen, vielmehr bildet der Phosphor mit Wasserstoff eine Verbindung, welcher, insofern sie sich mit stärkeren Säuren, wie Jodwasserstoffsäure, Schwefelsäure, verbindet, *basische Eigenschaften* zuerkannt werden müssen. Mit mehreren nicht-metallischen Elementen, namentlich mit Sauerstoff, Wasserstoff, Schwefel, Selen, Chlor, Brom, Jod, lässt sich der Phosphor verbinden, und zwar *direct*, mit einziger Ausnahme des Wasserstoffs; mit vielen aber, namentlich mit dem Kohlenstoff, Bor, Silicium, Fluor und Stickstoff, hat man den Phosphor bis jetzt nicht verbinden können; in zusammengesetzteren Verbindungen kann der Phosphor allerdings neben den meisten dieser Elemente vorkommen. Dagegen verbindet er sich mit den meisten metallischen Elementen, mit mehreren unter Feuerentwicklung. Diese Verbindungen, die man weniger genau kennt, sind nicht so, wie die analogen Chlor- u. s. f., Schwefel- und Sauerstoff-Verbindungen zusammengesetzt, sondern enthalten weniger Phosphor, als diese Chlor, Schwefel u. s. f. enthalten, so dass, wenn Phosphor und Metall zugleich sich oxydiren, nur ein basisches phosphorsaures Salz entsteht. Keine dieser Verbindungen löst sich im Wasser auf; nur wenig, wie die Verbindungen des Phosphors mit den Alkalimetallen werden durch Wasser zersetzt, und dann ent-

steht zwar auch eine salzartige Verbindung, aber ganz und gar verschieden von den salzartigen Verbindungen, welche die Chlor- u. s. f. Metalle, so wie die Schwefel- und Selen-Metalle durch Wasserzersetzung bilden. Ein Theil Phosphor verbindet sich zwar mit dem Wasserstoff des Wassers, aber da diese Verbindung nicht saurer Natur und gasförmig ist, so entweicht sie, ohne sich mit dem durch den Sauerstoff des Wassers gebildeten Metalloxyd zu vereinigen; ein anderer Theil Phosphor aber verbindet sich ebenfalls mit einem Theil Sauerstoff des Wassers, und so entstehen Verbindungen des Metalloxyds mit Sauerstoffsäuren des Phosphors; kurz: bei der Zersetzung der Phosphor- und Arsenik-Metalle durch Wasser bilden sich *sauerstoffsäure*, bei der Zersetzung der Chlor-Schwefel-Metalle u. s. f. dagegen *wasserstoffsäure Salze*. — Aus dem so eben Gesagten ergibt sich nun auch, auf welche Weise der Phosphor mit dem Wasserstoff verbunden werden kann, was, wie oben erwähnt wurde, *direct* nicht möglich ist. In diesem Fall nemlich tritt der Phosphor mit dem Wasserstoff in dem Augenblick in Berührung, in welchem dieser aus dem Wasser frei wird (im status nascens des Wasserstoffs) und kann sich so mit dem Wasserstoff verbinden, während er mit dem bereits gasförmig gewordenen Wasserstoff keine Verbindung einzugehen vermag.

Sucht man nach einer Analogie zwischen Phosphor- und Arsenik-Metallen einerseits und Schwefel- und Selen-Metallen andererseits, so findet man keine andere, als die, dass alle diese Verbindungen sich durch Oxydation in sauerstoffsäure Salze verwandeln lassen, ein Umstand, der von der Neigung aller dieser Körper, mit Sauerstoff starke Säuren zu bilden, abhängt. Dagegen sieht man sich vergebens nach einer Analogie um, die in dieser Beziehung zwischen Phosphor- und Arsenik- einerseits, und Chlor-Brom- u. s. f. Metallen andererseits statt fände, da diese letzteren Körper so wenig geneigt sind, mit Sauerstoff sich zu verbinden, und so wenig stabile Säuren mit demselben bilden, wesswegen

ihre Verbindungen mit den Metallen durch den Sauerstoff der Luft nicht zu sauerstoffsäuren Salzen oxydirt werden können. Dem Schwefel und Selen muss daher ihre Stelle zwischen Chlor, Brom u. s. f. einerseits, und zwischen Phosphor und Arsenik andererseits angewiesen werden: an das Chlor u. s. f. schliessen sich Schwefel und Selen dadurch an, dass sie mit Wasserstoff sowohl, als mit Sauerstoff Säuren bilden, dass daher ihre Verbindungen mit Metallen, wenn sie durch Wasser zersetzt werden, wasserstoffsäure Salze geben, dass durch ihre Einwirkung auf Metalloxyde, eine Metallverbindung und ein sauerstoffsäures Salz entsteht; mit dem Phosphor und Arsenik kommen Schwefel und Selen in Hinsicht ihrer Brennbarkeit so wie darinn überein, dass sie mit Sauerstoff starke Säuren bilden, wesswegen die Verbindungen dieser sämtlichen 4 Elemente mit Metallen durch Sauerstoff zu sauerstoffsäuren Salzen oxydirt werden.

Das Tellur schliesst sich unmittelbar an den Schwefel und das Selen an. Seine Verbindung mit andern Metallen, namentlich mit Kalium, ist wie die Verbindung des Schwefels und Selens mit Kalium, von einer heftigen Feuerentwicklung begleitet; es bildet mit Wasserstoff eine dem Schwefelwasserstoff ähnliche, gasförmige Säure, *tellurwasserstoffsäures Gas (Hydrotellursäure)*, mit Sauerstoff aber eine im Wasser lösliche krystallisirbare Säure und ausserdem eine Verbindung, die nicht die entschiedenen sauren Charaktere besitzt, wie die Verbindungen des Schwefels und Selens mit Sauerstoff, die sich vielmehr sowohl mit Säuren als mit Basen verbindet, und in den ersteren Verbindungen die Rolle der Basis, in den letzteren die Rolle der Säure spielt. Das Tellurkalium löst sich im Wasser (als Tellurkalium oder als tellurwasserstoffsäures Kali) auf, und Säuren entwickeln aus demselben das Tellurwasserstoffgas.

Darstellung des Phosphors und seiner Verbindungen mit den bisher betrachteten Elementen.

I. Phosphor. Dieses höchst brennbare Element findet sich nicht in freiem Zustand in der Natur, sondern gewöhnlich in Verbindung mit Sauerstoff als Phosphorsäure, die immer auch nur in Verbindung mit Salzbasen vorkommt. Phosphorsaure Salze finden sich im unorganischen Reich, so wie im Pflanzen- und Thier-Reich; die Knochen der Thiere namentlich enthalten eine grosse Menge phosphorsauren Kalk und werden daher zur Darstellung des Phosphors benützt. Ausserdem findet sich der Phosphor als entfernter Bestandtheil einiger fetten Substanzen des Thierreichs, z. B. des Hirnfetts, welches aus Kohle, Wasserstoff, Sauerstoff und etwas Phosphor besteht.

Die Knochen werden zuerst beim Zutritt der Luft gebrannt, um die thierische Materie, welche ungefähr den dritten Theil derselben ausmacht, und durch Kochen mit Wasser thierischen Leim geben würde, und welche aus Sauerstoff, Wasserstoff, Kohlenstoff und Stickstoff besteht, zu zerstören; dieses Brennen muss so lange fortgesetzt werden, bis die Knochen ganz weiss geworden sind, mithin die thierische Materie gänzlich verbrannt ist. 3 Theile gebrannte und gepulverte Knochen werden mit 2 Th. Vitriolöl und 24 Th. Wasser längere Zeit unter häufigem Umrühren und Ersetzen des verdampfenden Wassers mässig erwärmt (digerirt); die Schwefelsäure verbindet sich mit allem Kalk des in den gebrannten Knochen enthaltenen kohlen-sauren Kalks und ausserdem mit der grösseren Menge des mit Phosphorsäure verbundenen Kalks, wodurch die Phosphorsäure dieses phosphorsauren Kalkes in Freiheit gesetzt wird, mit dem nicht zersetzten phosphorsauren Kalk sich verbindet, und damit im Wasser löslichen sauren phosphorsauren Kalk bildet, der von dem sehr schwer löslichen schwefelsauren Kalk abfiltrirt wird. Man dampft die Flüssigkeit

in einem Kessel von Gusseisen bis zur Syrupsconsistenz ein, setzt hierauf den 4ten Theil der angewandten gebrannten Knochenkohlenpulver zu und erhitzt dieses Gemeng unter fortwährendem Umrühren bis zum schwachen Rothglühen. Es wird nun noch heiss in eine steinerne Retorte gebracht, die mittelst eines weiten, unter einem rechten Winkel gebogenen, kupfernen Rohrs mit einer Flasche, welche Wasser enthält, in Verbindung gesetzt ist. Der eine Schenkel dieses Rohrs ragt über das Ende des Halses der Retorte hinaus; der abwärts gehende Schenkel aber taucht nur bis auf einige Linien in das Wasser der Flasche hinein, so dass, wenn auch bei zufälliger Erkältung der Retorte während der Operation Wasser zurückgetrieben würde, dieses nicht in die Retorte selbst treten könnte. Die Retorte wird in einem gut ziehenden Windofen zuerst langsam erhitzt, allmählig aber so stark als möglich geglüht, indem der Ofen ganz mit Kohlen angefüllt wird. — Hiebei wird nur der Theil der Phosphorsäure, welcher den neutralen phosphorsauren Kalk in ein saures Salz verwandelt, zersetzt, indem sich die Kohle mit dem Sauerstoff der Säure zu Kohlenoxydgas und kohlen-saurem Gas verbindet; der Phosphordampf verdichtet sich in dem Hals der Retorte und in dem kupfernen Rohr zu tropfbarflüssigem Phosphor, der in das Wasser der Flasche herunterfließt und in demselben fest wird. Die Flasche ist mit einem Kork verschlossen, durch welchen das kupferne Rohr gesteckt ist; um den Gasarten einen Ausgang zu verschaffen, ist durch den Kork eine gläserne Röhre durchgesteckt, deren unteres Ende nicht in das Wasser taucht. — Um den Phosphor von Unreinigkeiten, beigemengter Kohle u. s. f. zu reinigen, schneidet man denselben in Stücke, bringt diese in gläserne Röhren, die an einem Ende etwas enger als an dem andern sind; das engere verschliesst man mit einem Kork und giesst über die Phosphorstücke Wasser, damit sie sich nicht entzünden können. Man taucht nun die Röhre in
war-

warmes Wasser, nimmt sie heraus, wenn der Phosphor geschmolzen ist und taucht sie dann in kaltes Wasser. Wenn der Phosphor fest geworden ist, so stösst man ihn von dem engeren gegen das weitere Ende der Röhre zu heraus, und bewahrt ihn unter Wasser auf. — Man erhält den Phosphor in Rhombendodekaedern krystallisirt, wenn man 2 Th. Phosphor und 1 Th. Schwefel unter Wasser zusammenschmilzt und die flüssige Masse erkalten lässt.

2. *Verbindungen des Phosphors mit dem Sauerstoff.*

Phosphorsäure. Dass von den drei sauren Verbindungen, welche der Phosphor mit dem *Sauerstoff* bildet, nemlich der Phosphor — phosphorigen — und unterphosphorigen Säure, blos die beiden ersteren durch Brennen des Phosphors in der Luft erhalten werden können, dass sie aber auf diese Weise selten dargestellt werden, wurde schon (S. 55 u. 56.) erwähnt. Auch wurde schon bemerkt, dass die Phosphorsäure in Verbindung mit Basen, namentlich mit Kalk, häufig in der Natur vorkommt, und dass sie aus diesen Verbindungen durch andere Säuren ausgeschieden werden kann. Am gewöhnlichsten wird die reine Phosphorsäure aus Phosphor dargestellt, der mit Salpetersäure erhitzt und durch einen Theil ihres Sauerstoffs in Säure verwandelt wird; ich werde auf diese Methode bei dem Stickstoff zurückkommen. Man könnte diese Säure auch aus derjenigen Verbindung des Phosphors mit Chlor darstellen, welche die grösste Menge Chlor enthält: diese wird nemlich durch Wasser in Salzsäure und Phosphorsäure zersetzt.

Die auf die eine oder andere Weise dargestellte Phosphorsäure enthält entweder Salpetersäure oder Salzsäure, und Wasser; wird die saure Flüssigkeit abgedampft, und der Rückstand stark erhitzt, so verflüchtigt sich die Salpetersäure oder Salzsäure nebst dem grössten Theil des Wassers, aber die Phosphorsäure bleibt in chemischer Verbindung mit einem Theil Wasser, welches durch Hitze

nicht ausgetrieben werden kann. Man erhält daher immer, sobald bei der Bildung der Phosphorsäure Wasser im Spiel war, Phosphorsäurehydrat. Dieses ist ein farbloses, durchsichtiges, nicht sehr hartes Glas, welches in mässiger Wärme zu einer syrupartigen Flüssigkeit schmilzt, in der Rothglühhitze als Ganzes verdampft, an der Luft zerfliesst und im Wasser äusserst leicht löslich ist. Lässt man die Phosphorsäure an der Luft zerfliessen, so entstehen in der sich bildenden syrupartigen Flüssigkeit grosse Krystalle, die nach Brandes ausser Hydratwasser noch Krystallwasser enthalten. Wird Phosphorsäure in irdenen oder gläsernen Gefässen geschmolzen, so wirkt sie zersetzend auf die Masse des Gefässes ein, und verbindet sich mit Kieselerde u. s. f.; man muss sie daher in Platintiegeln schmelzen. Wegen ihrer relativ bedeutenden Feuerbeständigkeit äussert die Phosphorsäure bei erhöhter Temperatur starke Verwandtschaften und treibt nicht nur die Salpetersäure, sondern sogar die Schwefelsäure aus ihren Verbindungen mit Basen aus. — Die in wässrigen Auflösungen befindliche Phosphorsäure gibt mit Kalkwasser einen weissen, im Wasser unauflöslichen, in Säuren ohne Aufbrausen löslichen Niederschlag, und lässt sich durch dieses Verhalten erkennen. — Von der merkwürdigen Verschiedenheit, welche zwischen kurz zuvor geglühter und dann im Wasser gelöster und zwischen einer schon längere Zeit in wässriger Lösung befindlichen Phosphorsäure statt findet, werde ich später sprechen.

Die wasserfreie Phosphorsäure, welche man blos durch Verbrennen von trockenem Phosphor in trockenem Sauerstoffgas erhalten kann, ist eine weisse, flockige Substanz, die mit Wasser sich sehr stark erhitzt und damit Phosphorsäurehydrat bildet.

Dass auch die *phosphorige Säure* durch Brennen des Phosphors an der Luft, aber mit Phosphorsäure gemengt, erhalten werden könne, wurde ebenfalls schon erwähnt. Am reinsten erhält man diese Säure, jedoch wasserhaltig, wenn

man den Chlorphosphor mit geringerem Chlorgehalt durch Wasser zersetzt, und die Salzsäure, so wie das überschüssige Wasser durch gelindes Abdampfen entfernt, wo dann die phosphorige Säure beim Erkalten krystallisirt. Diese Säure zerfällt bei stärkerem Erhitzen (durch Wasserzersetzung) in Phosphorsäurehydrat und Phosphorwasserstoffgas.

Die phosphorige Säure verwandelt sich nicht nur an der Luft allmählig ganz in Phosphorsäure, sondern sie entzieht auch mehreren Metalloxyden, deren Metalle zu dem Sauerstoff keine grosse Verwandtschaft haben, den Sauerstoff, und verbindet sich mit demselben zu Phosphorsäure. So zersetzen sich Silberoxyd und Quecksilberoxyd für sich oder in ihrer Verbindung mit Säuren durch phosphorige Säure in Phosphorsäure und Metall. — *Die wasserfreie phosphorige Säure*, welche man durch Brennen des Phosphors in der Luft, bei beschränktem Zutritt der Luft erhält, ist ein weisses, flockiges, sehr voluminöses Pulver, von knoblauchartigem Geruch und eigenthümlichem, stechendem Geschmack, das sich leicht von einer Stelle zur andern sublimiren lässt, im Wasser sich leicht löst, an der Luft sich entzündet und zu Phosphorsäure verbrennt.

Die *unterphosphorige Säure* bildet sich bei der Zersetzung des Phosphorbaryums, Phosphorstrontiums, Phosphorcalciums durch Wasser; auch beim Erhitzen von Phosphor mit Wasser, in welchem Kalk, Baryt oder Kali aufgelöst sind. (vergl. S. 173.). Diese Phosphormetalle werden sämmtlich aus Phosphor und Metalloxyd (Alkali), die man zusammen erhitzt, dargestellt, es sind daher keine reine, sondern mit phosphorsaurem Alkali gemengte Phosphormetalle. Wenn sie durch Wasser zersetzt werden, so löst sich unterphosphorigsaures Alkali im Wasser auf, während das beigemengte, im Wasser unauf lösliche, phosphorsaure Alkali zurückbleibt. Aus der Auflösung lässt sich durch eine Säure, welche mit dem Alkali eine unauf lösliche Verbindung

bildet (Schwefelsäure, Oxalsäure), die unterphosphorige Säure isoliren, welche nur in Verbindung mit Wasser bekannt ist, und deren Hauptcharakter der ist, dass ihre Salze sämmtlich in Wasser, zum Theil auch in Alkohol löslich sind. Beim Erhitzen zersetzt sich die unterphosphorige Säure in Phosphorsäure und Phosphorwasserstoffgas.

Als *Oxyde* des Phosphors hatte man früher 1) die weisse Rinde betrachtet, mit welcher sich der Phosphor überzieht, wenn er lange unter Wasser aufbewahrt wird; 2) die rothe Substanz, welche sich beim raschen Verbrennen des Phosphors bildet.

Nach neueren Untersuchungen ist jene weisse Rinde nicht ein Oxyd, sondern ein *Hydrat* des Phosphors; diese Substanz stellt mithin (da auch Chlor und Brom mit Wasser sich zu verbinden vermögen) das dritte Beispiel eines mit Wasser chemisch sich verbindenden Elementes dar. Kalte concentrirte Schwefelsäure entzieht diesem Phosphorhydrat das Wasser und macht den Phosphor frei. Bei $+45^{\circ}$ zersetzt es sich in Wasser und Phosphor. — Die rothe Substanz ist ein wirkliches *Oxyd* des Phosphors. Man erhält sie, indem man Phosphor in siedendem Wasser schmilzt und mittelst einer Röhre Sauerstoffgas in denselben leitet. Der Phosphor verbrennt dabei unter Wasser, und es bildet sich, ausser Phosphorsäure, die vom Wasser gelöst wird, Phosphoroxyd, das in Form von leichten, zinnoberrothen Flocken im Wasser schwimmt. Man lässt diese Flocken sich setzen, giesst die saure Flüssigkeit ab, wäscht das Oxyd und erhitzt es in einem Destillationsapparat, um den noch beigemengten Phosphor zu verflüchtigen. Das zurückbleibende Oxyd wird gewaschen, um es von der bei der Destillation gebildeten Phosphorsäure zu befreien, und hierauf getrocknet. Es ist roth, geruch- und geschmacklos, schwerer als Wasser, unauflöslich in Wasser, Aether, Alkohol, fetten und flüchtigen Oelen. Leuchtet im Dunklen nicht. Entzün-

det sich erst nahe bei der Rothglühhitze und verbrennt zu Phosphorsäure. Merkwürdig ist es, dass dagegen Salpetersäure und salpetrige Säure weit heftiger auf dieses Oxyd, als auf den Phosphor selbst einwirken, und dasselbe plötzlich unter Verwandlung in Phosphorsäure entzünden, wovon der Grund wahrscheinlich in der grossen Vertheilung des Oxyds liegt. — Dass diese Substanz wirklich ein Oxyd des Phosphors ist, wird dadurch bewiesen, dass sie, bei ihrer Verwandlung in Phosphorsäure, weniger an Gewicht zunimmt, als eine gleich grosse Menge von Phosphor, mithin selbst schon Sauerstoff enthalten muss.

3. Verbindungen des Phosphors mit dem Wasserstoff.

Von der Bildung des *Phosphorwasserstoffs* war schon (S. 173.) die Rede. Man erhält diese gasförmige Verbindung bei der Zersetzung der vorhin genannten Phosphormetalle, (Phosphorbaryum, Phosphorcalcium) durch Wasser; beim Erhitzen von Phosphor mit Wasser und stärkeren Salzbasen, welche durch ihre Affinität zu der durch den Sauerstoff des Wassers zu bildenden Säure des Phosphors die Zersetzung des Wassers bewirken, z. B. Kali, Kalk u. s. f.; beim Erhitzen des Hydrats der phosphorigen und unterphosphorigen Säure. — Es gibt zwei verschiedene Verbindungen des Phosphors mit dem Wasserstoff, die beide gasförmig sind: die eine entzündet sich von selbst, bei der gewöhnlichen Temperatur, an der Luft, die andere erst bei erhöhter Temperatur; setzt man aber das Gemenge dieses letzteren Gases mit Luft oder Sauerstoffgas einem schwächeren Druck aus, als der ist, welchen die Atmosphäre ausübt, so entzündet es sich schon bei 20°. — Das leicht entzündliche Phosphorwasserstoffgas scheint sich von dem schwer entzündlichen durch einen grösseren Phosphorgehalt zu unterscheiden. Beide Phosphorwasserstoffgase sind farblos, riechen nach faulen Fischen, röthen Lacmus nicht, werden vom Wasser nur in geringer Menge verschluckt. Beide verdichten sich mit iodwasserstoffsauern

Gas zu weissen, leicht verdampfbaren Würfeln, und spielen in dieser Verbindung die Rolle einer Basis.

4. Verbindungen des Phosphors mit Chlor, Brom und Jod.

Mit Chlor sowohl als mit Brom bildet der Phosphor zwei Verbindungen; die Verbindungen des Chlors mit Phosphor sind denen des Broms mit Phosphor vollkommen analog. Die eine dieser Verbindungen entspricht der phosphorigen Säure, die andere der Phosphorsäure, d. h. die erstere wird durch Wasser in Salzsäure und phosphorige Säure, die letztere in Salzsäure und Phosphorsäure zersetzt.

Die der Phosphorsäure entsprechende Verbindung (Phosphorchlorid) entsteht, wenn man einen Ueberschuss von trockenem Chlorgas oder von trockenem flüssigem Brom mit Phosphor zusammenbringt. Diese Verbindungen sind fest, krystallisirbar. — Der der phosphorigen Säure entsprechende Chlorphosphor (Phosphorchlorür) wird erhalten, wenn man Phosphordämpfe durch erhitztes Chlorquecksilber (Calomel oder Sublimat) leitet, und die dampförmige Verbindung in einer kalt gehaltenen Vorlage sich verdichten lässt: es bildet sich Chlorphosphor und metallisches Quecksilber; oder indem man trockenes Chlorgas ganz langsam in eine Phosphor enthaltende Retorte leitet, die gelinde erwärmt wird und mit einer trockenen Vorlage in Verbindung steht. Auf diese Weise kommt immer nur wenig Chlor mit überschüssigem Phosphor in Berührung, es bildet sich daher der weniger Chlor enthaltende Chlorphosphor, welcher sich, da er sogleich in die Vorlage überdestillirt, nicht in den chlorreicheren Chlorphosphor, durch Aufnahme von mehr Chlor, verwandeln kann. Diese Verbindung ist tropfbar-flüssig. — Der der phosphorigen Säure entsprechende Bromphosphor wird auf ähnliche Weise dargestellt, indem man entweder Phosphor in kleinen Mengen auf einmal so lange zu völlig trockenem Brom hinzufügt, bis die Flüssigkeit entfärbt ist, die man vom überschüssigen

Phosphor abdestillirt, oder Phosphordämpfe über erhitztes Bromquecksilber im Maximum oder Minimum des Broms leitet.— Auch diese Verbindung ist tropfbar-flüssig.

Auch mit dem *Jod* lässt sich der Phosphor leicht, schon bei gewöhnlicher Temperatur, in verschiedenen Verhältnissen verbinden. Bei der Zersetzung dieser Verbindungen durch Wasser säuert sich das Jod durch den Wasserstoff, der Phosphor durch den Sauerstoff des Wassers.

5. *Verbindungen des Phosphors mit Schwefel und Selen.*

Mit *Schwefel* lässt sich der Phosphor in allen Verhältnissen verbinden; die Verbindung erfolgt sogar unter Wasser, unter lebhafter Feuerentwicklung. Man setzt daher zu geschmolzenem Phosphor nur wenig Schwefel auf einmal zu, und wartet, bevor man weitere Mengen zusetzt, bis die Verbindung erfolgt ist. Bei der Zersetzung, die dieses Gemisch durch Wasser, besonders in der Hitze, oder unter Einwirkung des Lichts erleidet, säuert sich der Schwefel durch den Wasserstoff, der Phosphor durch den Sauerstoff des Wassers.

Auch mit *Selen* lässt sich der Phosphor in allen Verhältnissen zusammenschmelzen.

Darstellung des Arsens und seiner Verbindungen mit den bisher betrachteten Elementen.

1. *Arsenik.* Das Arsenik findet sich in der Natur theils rein (gediegen), theils in Verbindung mit Schwefel und mit Metallen. Der *Arsenikkies* z. B. ist eine Verbindung von Schwefelarsenik und Schwefeleisen; wird er in Retorten geglüht, so sublimirt sich zuerst Schwefelarsenik, nachher metallisches Arsenik. — Man erhält auch metallisches Arsenik, wenn man ein Gemenge von arseniger Säure (weissm Arsenik) und Kohle oder schwarzem Fluss (einem Gemeng von Kohle und kohlensaurem Kali) in einer Retorte erhitzt; der

weisse Arsenik wird durch die Kohle unter Bildung von kohlenurem Gas reducirt, und setzt sich im Hals der Retorte an. — Das Arsenik ist lichtbleigrau, von blättrigem Gefüge, krystallisirt, *aber nicht, wie der ihm so analoge Phosphor, im regulären System*; sein specif. Gew. ist = 5.9, es ist sehr spröde. Verdampft bei 180° ohne vorher zu schmelzen, unter Entwicklung eines eigenthümlichen Knoblauchgeruchs; wird jedoch der äussere Druck verstärkt, so schmilzt es vor dem Verdampfen.

2. *Verbindungen des Arsens mit Sauerstoff.*

Das Arsenik bildet mit dem *Sauerstoff* zwei Verbindungen saurer Natur, die arsenige Säure und Arseniksäure, welche, wie wir später sehen werden, der phosphorigen Säure und der Phosphorsäure in Absicht auf Zusammensetzung und in andern Beziehungen höchst analog sind. — Ausserdem dürfte noch ein Suboxyd des Arsens anzunehmen seyn.

Die *arsenige Säure* (weisser Arsenik) wird immer durch Erhitzen des metallischen Arsens an der Luft dargestellt, wie oben (S. 53.) schon gezeigt wurde; es wird übrigens hiezu kein reines metallisches Arsenik, sondern Verbindungen desselben mit andern Metallen, namentlich mit Kobalt, Eisen u. s. f. angewendet; überhaupt wird der weisse Arsenik nur als Nebenproduct gewonnen. Auch erhält man die arsenige Säure durch Zersetzung des Chlorarsens mittelst Wasser. Es ist ein fester, weisser, leicht verflüchtiger Körper, der sich in kaltem Wasser schwierig löst und höchst giftig ist. *Arseniksäure* wird in isolirtem Zustand mittelst Chlor erhalten, das man in Wasser leitet, in welchem arsenige Säure vertheilt ist: es bildet sich, durch Zersetzung des Wassers, Salzsäure und Arseniksäure. Gewöhnlich stellt man diese Säure dar, indem man arsenige Säure mit einer Mischung von Salpetersäure mit etwas Salzsäure kocht; ich werde später die Theorie dieses Processes erklären. — Die Arseniksäure ist eine feste, bei schwacher Glühhitze

nicht verdampfbare, bei mässig starker Glühhitze aber in Sauerstoffgas und arsenige Säure sich zersetzende, im Wasser leicht lösliche, höchst giftige Substanz. — Als *Suboxyd* des *Arseniks* betrachtet man die schwarze Rinde, mit welcher sich das meiste metallische Arsenik beim Aussetzen an die Luft überzieht.

3. Verbindungen des Arseniks mit Wasserstoff.

Mit dem *Wasserstoff* bildet das Arsenik eine feste und eine gasförmige Verbindung. Letztere wird erhalten, wenn man verschiedene, mit metallischem Arsenik zusammengesmolzene oder auch blos gemengte, leicht oxydirbare Metalle, namentlich Zinn, Zink, Eisen, mit Säuren (Schwefelsäure oder Salzsäure), oder (wenn das mit dem Arsenik verbundene Metall ein durch Wasser sehr leicht oxydirbares Metall, wie Kalium oder Natrium, ist) mit blossem Wasser zusammenbringt. Das Wasser wird zersetzt, sein Sauerstoff oxydirt das mit dem Arsenik verbundene oder gemengte Metall zu Salzbasis, die sich mit der zugesetzten Säure verbindet, während das Arsenik mit dem Wasserstoff des Wassers in Verbindung tritt. Man erhält diese Verbindung sogar, wenn man arsenige Säure oder Arseniksäure mit Schwefelsäure oder Salzsäure gemischt (bei Anwendung der stärkeren Arseniksäure ist nicht einmal Zusatz einer andern Säure nothwendig) auf solche Metalle (Zink, Eisen, Zinn) einwirken lässt. — Das so erhaltene Arsenikwasserstoffgas ist häufig mit Wasserstoffgas gemengt, wenn nemlich eine Verbindung einer zu geringen Menge von Arsenik mit einem der andern Metalle zu seiner Darstellung angewendet wird, und dieses ist in noch höherem Grad der Fall, wenn das Arsenik in keiner chemischen Verbindung mit dem andern Metall sich befindet, sondern mit demselben blos gemengt ist. Ein aus gleichen Theilen Zink und Arsenik zusammengesmolzenes Metallgemisch soll mit verdünnter Schwefelsäure reines Arsenikwasserstoffgas entwickeln.

Das Arsenikwasserstoffgas ist ein farbloses, widerlich riechendes Gas, dessen Einathmung selbst in sehr geringen Mengen höchst gefährlich, in grösseren schnell tödlich ist.

Die feste Verbindung des Wasserstoffs mit dem Arsenik, *Wasserstoffarsenik*, bildet sich bei der Zersetzung von Arsenikkalium durch Wasser, neben Arsenikwasserstoffgas. — Braunes Pulver, das beim Erhitzen Arsenikwasserstoffgas entwickelt. — Der Phosphor bildet übrigens unter gewissen Umständen eine ähnliche feste Verbindung mit dem Wasserstoff.

4. Verbindungen des Arseniks mit Chlor, Brom, Jod, Fluor.

Mit *Chlor, Brom, Jod, Fluor* bildet das Arsenik Verbindungen, welche der arsenigen Säure entsprechen, d. h. durch Wasser in Wasserstoffsäure und arsenige Säure zersetzt werden; Verbindungen, die der Arseniksäure proportional wären, sind nicht bekannt. Alle diese Verbindungen, mit Ausnahme der Fluorverbindung, lassen sich direct, durch unmittelbare Verbindung dieser Körper mit dem Arsenik darstellen; die Fluorverbindung wird durch Erhitzen von Fluorcalcium (Flussspath) mit arseniger Säure und Vitriolöl in einer bleiernen Retorte erhalten, wobei das Calcium durch den Sauerstoff der arsenigen Säure zu Kalk oxydirt wird, der sich mit der Schwefelsäure verbindet, indess das Arsenikmetall mit dem Fluor des Fluorcalciums in Verbindung tritt und in dieser Verbindung überdestillirt. — Auf ähnliche Weise lässt sich das Chlorarsenik darstellen, indem man Kochsalz (Chlornatrium), arsenige Säure und Vitriolöl miteinander destillirt. Es lassen sich ferner diese Verbindungen zum Theil auch auf die Weise darstellen, dass man das Arsenik auf die Verbindungen anderer schwerer Metalle, namentlich Quecksilber, mit Chlor u. s. f., bei erhöhter Temperatur einwirken lässt. — Das Chlorarsenik und Fluorarsenik sind farblose, leicht verdampfbare Flüssigkeiten, die auch in sehr starker Kälte flüssig bleiben; das Brom- und Jod-Arsenik sind bei der gewöhn-

lichen Temperatur fest, schmelzen aber und verdampfen leicht.

5. Verbindungen des Arseniks mit Schwefel, Selen und Phosphor.

Mit dem Schwefel bildet das Arsenik mehrere Verbindungen, die, wie wir später sehen werden, in vielen Beziehungen interessant sind. Von diesen Verbindungen führe ich nur die drei wichtigsten an, die wir vorderhand durch ihre Farbe bezeichnen können. 1) *Roths Schwefelarsenik* enthält die geringste Menge von Schwefel, die grösste von Arsenik. 2) *Orange gelbes Schwefelarsenik* enthält mehr Schwefel. 3) *Citrongelbes Schwefelarsenik* enthält noch mehr Schwefel. Zu bemerken ist übrigens, dass die Farbe der beiden zuletzt genannten Verbindungen oft kaum zu unterscheiden ist; doch ist n. 3. reiner gelb, ohne alle Beimischung von Roth. Die beiden ersten Verbindungen führen mehrere Trivialnamen: die erste wird *Realgar*, *Sandarach*, die zweite *Rauschgelb*, *Auripigment*, *Operment* genannt; die dritte, von welcher keine technische Anwendung gemacht wird, hat keine solche Namen. Das Operment entspricht der arsenigen Säure, d. h. es ist so zusammengesetzt, dass wenn durch Wasserzersetzung der Schwefel in Schwefelwasserstoffgas sich verwandelte, das Arsenik durch den Sauerstoff des Wassers zu arseniger Säure oxydirt werden würde. Die dritte Verbindung entspricht der Arseniksäure; dem Realgar aber entspricht keine bekannte Sauerstoffverbindung des Arseniks. Die erste und zweite Verbindung kommt in der Natur vor, die dritte nicht; die zweite entsteht durch gegenseitige Zersetzung des Schwefelwasserstoffs und der in einer Flüssigkeit aufgelöst enthaltenen arsenigen Säure, welche Zersetzung durch die Gegenwart einer stärkeren Säure, z. B. Salzsäure, sehr befördert wird, oder indem man Realgar mit Schwefel zusammenschmilzt. Die dritte der Arseniksäure entsprechende Verbindung entsteht auf gleiche Weise

durch gegenseitige Zersetzung des Schwefelwasserstoffs und der Arseniksäure. Das Realgar bildet sich beim Zusammenschmelzen von Orpiment mit Arsenik, und beim Erhitzen von zwei in der Natur vorkommenden Verbindungen des Eisens mit Schwefel und Arsenik, dem Schwefelkies und Arsenikkies. — Alle drei Verbindungen sind fest, leicht schmelzbar, bei abgehaltener Luft ohne Zersetzung verdampfbar, verbrennen, an der Luft erhitzt, zu schwefliger und arseniger Säure. Diese drei Verbindungen des Arseniks mit Schwefel lösen sich sämmtlich in wässrigem Ammoniak (Salmiakgeist) auf; die der Arseniksäure proportionale (citrongelbe) Verbindung löst sich nur in concentrirtem wässrigem Ammoniak vollständig auf; bei Anwendung von verdünnterem Salmiakgeist bleibt Schwefel ungelöst.

Auch mit *Selen* und *Phosphor* lässt sich das Arsenik durch Zusammenschmelzen verbinden.

Verbindungen des Kohlenstoffs mit andern Elementen.

Der Kohlenstoff zeigt sich in der Beziehung dem Phosphor und Arsenik analog, dass auch er nur mit Sauerstoff Säuren bildet, mit Wasserstoff dagegen Verbindungen, die nicht saurer Natur sind, und die man im Allgemeinen eher, gerade wie die Verbindungen des Phosphors mit dem Wasserstoff, basisch nennen könnte. Der Kohlenstoff geht mit einer weit geringeren Anzahl von Elementen Verbindungen ein, als die bisher betrachteten Körper; er verbindet sich zwar noch mit vielen nicht-metallischen Elementen, dagegen ist er im Allgemeinen sehr wenig geneigt, mit Metallen Verbindungen einzugehen. — Der Kohlenstoff ist beinahe ausschliessend nur in dem organischen Reiche einheimisch, und es ist sehr merkwürdig, dass mehrere seiner binären Verbindungen theils mit Sauerstoff, theils mit Wasserstoff, den organischen (ternären) Verbindungen, deren Natur ich später beleuchten werde, sehr ähnlich sind, ja dass manche seiner binären Verbindungen bloß durch den organischen Process gebildet werden können.

Der Kohlenstoff bildet mit *Sauerstoff* drei Säuren, die Kohlensäure, Oxalsäure und Honigsteinsäure, und ein Suboxyd, das Kohlenoxydgas, welches übrigens, wie schon oben bemerkt wurde, mehr Sauerstoff enthält, als die Honigsteinsäure. Zwei von diesen Säuren, die Oxalsäure und die Honigsteinsäure, sind den vegetabilischen Säuren so ähnlich und hängen schon durch ihre Entstehungsweise so nahe mit der organischen Natur zusammen, dass man sie bis auf die neueste Zeit mit den organischen Säuren zusammengeworfen hat. Wahrscheinlich gehört auch die sogenannte Krokonsäure hieher, die eine bloß binäre Verbindung, und zwar von Kohle und Sauerstoff, zu seyn scheint, und es ist zu erwar-

ten, dass man bald noch mehrere Verbindungen von Kohle und Sauerstoff entdecken wird.

Mit dem *Wasserstoff* bildet die Kohle eine Unzahl von Verbindungen, die theils gasförmig, theils tropfbar-flüssig oder fest sind. Ich führe sie hier nicht alle an, sondern bemerke blos, dass einige derselben gebildet im Pflanzenreich vorkommen und alle Charaktere organischer Verbindungen, die einfachere Zusammensetzung ausgenommen, besitzen. So sind das Terpenthinöl, das Citronenöl, die feste Substanz aus dem Rosenöl, blos binäre Verbindungen von Kohle und Wasserstoff, konnten aber bis jetzt durch Kunst nicht dargestellt werden.

So wie dem Phosphorwasserstoffgas basische Eigenschaften beigelegt werden können, insofern es mit der Jodwasserstoffsäure eine krystallinische Verbindung bildet, so kann man dasselbe von einigen Verbindungen der Kohle mit dem Wasserstoff behaupten, die, wie namentlich das Terpenthin- und Citronen-Oel mit salzsaurem Gas neutrale krystallisirte Verbindungen bilden. Auf gleiche Weise bildet das ölzeugende Gas (Kohlenwasserstoffgas) mit salzsaurem Gas eine neutrale Verbindung, den Salzäther.

Mit *Schwefel* bildet die Kohle eine tropfbar-flüssige, sehr flüchtige Verbindung, die durch Wasser nicht zersetzt wird, den Schwefelkohlenstoff.

Die Verbindungen des Kohlenstoffs mit *Chlor*, *Brom*, *Jod* lassen sich direct nicht darstellen; man muss, um sie zu erhalten, die Kohle in irgend einer flüssigen Form diesen Körpern darbieten.

Von der Verbindung der Kohle mit *Stickstoff* werde ich später sprechen.

Die Verbindungen der Kohle mit Metallen sind wenig zahlreich und bieten im Allgemeinen wenig Interesse dar; höchst merkwürdig sind jedoch die Verbindungen der Kohle mit *Eisen*. Das Eisen wird durch seine Verbindung mit Kohle zu Gusseisen und Stahl in seinen physischen Eigen-

schaften, Schmelzbarkeit, Dehnbarkeit, Härte, auf eine sehr auffallende Weise verändert, und es wird dazu nur eine geringe Menge von Kohle erfordert. Ueberhaupt nehmen die Metalle beim Zusammenschmelzen mit Kohle nur wenig von diesem Element auf; viele erleiden dabei keine merkbare Veränderung in ihren Eigenschaften; wenn jedoch eine solche statt findet, so besteht sie darinn, dass das Metall an Geschmeidigkeit verliert. — Auf Umwegen scheinen sich jedoch mehrere Metalle mit grösseren Mengen von Kohle verbinden zu lassen; diese Verbindungen bieten jedoch kein besonderes Interesse dar.

Darstellung des Kohlenstoffs und seiner Verbindungen mit den bisher betrachteten Elementen.

1. *Darstellung des Kohlenstoffs.* Der Kohlenstoff findet sich rein im Diamant und in manchem Graphit, der nicht, wie man früher geglaubt hatte, Eisen als wesentlichen Bestandtheil enthält, sondern nur häufig mit etwas Eisenoxyd (nicht mit metallischem Eisen) gemengt ist, welches durch Salzsäure (wobei kein Wasserstoffgas sich entwickelt) entfernt werden kann. Der Kohlenstoff ist ferner ein Bestandtheil aller organischer Verbindungen, und wird aus diesen immer dargestellt. Aus stickstofffreien Verbindungen, die entweder ohne Zersetzung sich verflüchtigen lassen, oder beim Verbrennen keine Asche hinterlassen, lässt sich ziemlich reiner Kohlenstoff erhalten. Wenn man z. B. Alkoholdämpfe durch eine glühende Porzellanröhre leitet, oder wenn man sehr reinen Zucker in einer Retorte bis zum Glühen erhitzt, so erhält man ziemlich reinen Kohlenstoff, der sich im ersten Fall in der Röhre absetzt, im zweiten in der Retorte zurückbleibt. Ein so dargestellter Kohlenstoff enthält nur etwas Wasserstoff, bildet daher beim Brennen in trockenem Sauerstoffgas etwas Wasser; erhitzt man aber denselben in einer Röhre bis zum Glühen und leitet Chlorgas hindurch, so verbindet sich dieses mit dem Wasserstoff zu salzsaurem Gas, und der Koh-

lenstoff scheint auf diese Weise vollkommen rein erhalten werden zu können und chemisch dieselbe Substanz zu seyn, wie der Diamant; d. h. er würde, wie der Diamant, bei seinem Verbrennen keine Asche hinterlassen und nichts als kohlen-saures Gas liefern. Der *Kienruss* ist ebenfalls eine ziemlich reine Kohle. Man erhält ihn aus harzigen Substanzen, die man anzündet, und bei deren Verbrennung man wenig Luft zutreten lässt; so wird blos der leichter brennbare Wasserstoff und keine, oder nur wenig Kohle der harzigen Substanz durch den Sauerstoff der Luft verbrannt, die ausgeschiedene Kohle aber durch den Luftstrom mechanisch fortgeführt und in ein inwendig mit Fellen beschlagenes Häuschen geleitet, an welchen sie sich absetzt und von denen sie abgeschüttelt werden kann. — Der *Kienruss* enthält noch einige nicht ganz verkohlte Producte der Zersetzung; glüht man denselben in einem verschlossenen Gefäss, so werden diese theils verflüchtigt, theils verkohlt, und er stellt dann eine ziemlich reine Kohle dar, die jedoch beim Verbrennen ein wenig Asche zurücklässt.

Die gewöhnliche Kohle wird aus dem Holz dargestellt. Entweder wird das Holz in grossen Retorten von Gusseisen der trockenen Destillation unterworfen, wobei ein grosser Theil der Kohle des Holzes in der Retorte zurückbleibt, oder in einem halbverschlossenen Apparat verkohlt, wie dieses bei dem gewöhnlichen Verkohlen des Holzes in stehenden Meilern geschieht. — Durch diese Methode erhält man sogar, wenn die Operation gut geleitet wird, mehr Kohle, als wenn das Holz in Retorten destillirt wird, weil in dem letzteren Fall eine bedeutende Menge von Kohle mit dem Wasserstoff des Holzes sich verbindet, und als Kohlenwasserstoffgas entweicht, während bei der Verkohlung in Meilern, wobei der Luft einiger Zutritt gestattet werden muss, der Wasserstoff des Holzes durch den Sauerstoff der Luft, mit welchem er sich zu Wasser verbindet, entfernt wird.

Die Steinkohlen enthalten ebenfalls verflüchtigbare Theile
und

und werden, wie das Holz, bisweilen verkohlt. Die verkohlten Steinkohlen werden *Cokes* genannt.

2. *Verbindungen des Kohlenstoffs mit dem Sauerstoff.*

Die *Kohlensäure*, welche unter den gewöhnlichen Umständen gasförmig ist, enthält die grösste Menge von Sauerstoff, mit welcher sich der Kohlenstoff zu verbinden vermag. Diese Säure findet sich in der Luft in freiem Zustand, sie bildet sich beim Verbrennen der Kohle in der Luft, bei der Gährung, beim Athmen u. s. f., sie findet sich aber in sehr grosser Menge in der Natur in Verbindung mit verschiedenen Salzbasen, namentlich mit Kalk, und wird gewöhnlich aus dieser letzteren Verbindung durch Zusatz einer andern wässrigen Säure, Schwefelsäure, Salzsäure u. s. f., welche sich mit dem Kalk zu einem Salz verbindet, entwickelt. Da das kohlen-saure Gas vom Wasser, zumal vom warmen, in nicht bedeutender Menge verschluckt wird, so kann es über Wasser aufgefangen werden. — Es ist ein farbloses, nicht brennbares, das Verbrennen anderer Körper nicht unterhaltendes Gas, von schwachem, stechendem Geruch, röthet schwach Lacmustinctur, die Röthung verschwindet aber an der Luft; wirkt rein eingeathmet höchst tödlich; specif. Gew. = 1.524. — Wegen dieses bedeutenden spec. Gewichts lässt sich das kohlen-saure Gas aus einem damit gefüllten Gefäss in ein anderes darunter stehendes giessen; nach einiger Zeit jedoch vermischen sich die Gase gleichförmig (vergl. S. 39.40.) — Durch einen Druck von 40 Atmosphären lässt sich das kohlen-saure Gas zu einer leichtflüssigen, farblosen Flüssigkeit zusammendrücken. — Der Sauerstoff ist in der Kohlensäure durch eine sehr grosse Affinität mit der Kohle verbunden; daher entziehen ihr nur Kalium und Natrium, die eine noch grössere Affinität zum Sauerstoff haben, in der Hitze, unter Ausscheidung von Kohle, allen Sauerstoff, und es bildet sich kohlen-saures Alkali; eben so entzieht Phosphor der an eine Basis (Kalk) gebundenen Kohlensäure,

unter Abscheidung der Kohle, bei erhöhter Temperatur allen Sauerstoff, wenn man in eine an einem Ende zugeschmolzene Glasröhre Phosphor, und über denselben kohlen-sauren Kalk legt, und nun die Dämpfe des Phosphors durch den erhitzten kohlen-sauren Kalk leitet, wobei phosphorsaurer Kalk gebildet wird und Kohle sich ausscheidet. Andere, übrigens ebenfalls ausgezeichnet brennbare Körper, wie Kohle selbst, Eisen, Zink, entziehen der Kohlensäure in der Glüh-hitze nur die Hälfte des Sauerstoffs, und es wird Kohlen-oxydgas gebildet. — 1 Maass Wasser verschluckt bei der gewöhnlichen Temperatur und Druck etwas mehr als 1 Maass kohlen-saures Gas; bei jedem andern Druck nimmt es ebenfalls 1 Maass kohlen-saures Gas auf; da nun das Volumen des kohlen-sauren Gases, (wie dieses übrigens bei allen vom Wasser nicht in grosser Menge verschluckbaren Gasarten der Fall ist) bei zweimal so starkem Druck nur den halben, bei dreimal so starkem Druck nur den dritten Theil des Raumes einnimmt, so muss 1 Maass Wasser bei zweifachem Druck, *dem Gewicht nach* doppelt so viel, bei dreifachem Druck dreimal so viel kohlen-saures Gas verschlucken. Ein mit Kohlensäure gesättigtes Wasser zeigt ein specif. Gewicht von 1.0015, schmeckt angenehm stechend und schwach säuerlich, röthet Lacmuspapier, und verliert die Kohlensäure durch Erhitzen und unter dem Recipienten der Luftpumpe schnell, langsamer beim Aussetzen an die Luft. Mineralquellen, welche eine grosse Menge kohlen-saures Gas enthalten, nennt man *Sauerwasser*; ist in der freien Kohlensäure eine bedeutendere Menge von kohlen-saurem Eisen-oxydul gelöst, so führen sie den Namen *Stahlwasser*. — Die Kohlensäure ist, da sie eine grosse Neigung hat, Gas-form anzunehmen, eine sehr schwache Säure und wird aus ihren Verbindungen durch fast alle übrige Säuren ausgetrieben.

Die *Oxalsäure* (Sauerkleesäure) ist nach der Kohlen-

säure die sauerstoffreichste Verbindung des Kohlenstoffs. Sie ist im Pflanzenreich sehr verbreitet, und findet sich dort hauptsächlich mit Kali (zu einem sauren Salz, Sauerklee-salz) und mit Kalk verbunden. Man stellt sie häufig aus dem Sauerklee-salz dar, indem man die Säure zuerst an eine Basis bindet (Bleioxyd, Baryt), mit welcher sie ein unauflösliches Salz bildet, und dieses hierauf durch eine stärkere Säure (Schwefelsäure), welche mit dieser Basis eine in Wasser und Säuren unauflösliches Salz bildet, zersetzt. Man stellt sie auch häufig aus organischen (aus Kohle, Wasserstoff und Sauerstoff bestehenden) Verbindungen, namentlich aus Zucker dar, die man mit verdünnter Salpetersäure, welche einen Theil ihres Sauerstoffs gerne an brennbare Körper abtritt, so lange erhitzt, bis aller Wasserstoff der organischen Verbindung mit einem Theil Sauerstoff der Salpetersäure zu Wasser sich verbunden hat. Hiebei verbindet sich auch ein Theil Kohle der organischen Verbindung mit dem Sauerstoff der Salpetersäure zu Kohlensäure, und wenn man, nachdem aller Wasserstoff der organischen Verbindung in Wasser sich verwandelt hat, die Salpetersäure noch länger einwirken lassen würde, so würde der Sauerstoff der Salpetersäure mit der schon gebildeten Oxalsäure zu Kohlensäure sich verbinden, und die Oxalsäure, welche sich bloß durch einen grösseren Kohlenstoffgehalt von der Kohlensäure unterscheidet, zuletzt ganz in Kohlensäure verwandelt werden. — Die Salpetersäure, welche aus Stickstoff und Sauerstoff besteht, tritt bei diesem Process nur einen Theil ihres Sauerstoffs an die brennbaren Bestandtheile der organischen Verbindung ab, und wird dadurch in eine niedrigere Oxydationsstufe des Stickstoffs, in ein Suboxyd (Stickoxyd) verwandelt, welches gasförmig entweicht. — Die Oxalsäure ist eine feste, krystallisirbare Säure, welche für sich ohne Wasser nicht bestehen kann, und daher, sobald sie unter Umstände versetzt wird, wodurch ihr das Wasser entzogen wird, wenn sie z. B. mit Vitriolöl mässig erwärmt wird, das eine grosse Neigung hat, sich mit Was-

13..

ser zu verbinden, sich in kohlen-saures Gas und Kohlenoxyd-gas zersetzt. — In Verbindung mit Salzbasen, welche an der Stelle des Wassers sich mit der Oxalsäure verbinden, kann diese Säure allerdings ohne Wasser bestehen.

Die krystallisirte Oxalsäure enthält zwei verschiedene Wassermengen; lässt man sie an trockener, warmer Luft liegen, so verliert sie die erste Portion, welche das Krystallwasser ist, und zerfällt zu einem weissen Pulver, welches das Hydrat der Oxalsäure ist. Dieses Hydratwasser kann ihr, wenn die Säure nicht selbst zersetzt werden soll, nur durch eine stärkere Basis entzogen werden, welche sich mit der wasserfreien, für sich nicht darstellbaren Oxalsäure verbindet. Wenn man daher eine abgewogene Menge Oxalsäurehydrat mit einer gleichfalls abgewogenen Menge von Bleioxyd zusammenbringt, und etwas Wasser zusetzt, um die Verbindung der Säure mit dem Bleioxyd zu befördern, hierauf zur Trockenheit abdampft, so wiegt das trockene oxalsäure Bleioxyd weniger, als die Summe der Gewichte des Oxalsäurehydrats und des Bleioxyds betrug, und zwar um so viel weniger, als das Gewicht des Hydratwassers der Säure beträgt. — Die krystallisirte Oxalsäure löst sich in 8 Th. kaltem Wasser auf; enthält sie Salpetersäure, so ist sie viel leichter löslich.

Zu den Salzbasen hat sie eine grosse Verwandtschaft, zu dem Kalk sogar eine grössere als die Schwefelsäure, wenigstens wird der im Wasser gelöste schwefelsaure Kalk durch Oxalsäure getrübt, indem oxalsaurer Kalk niederfällt. Mit einigen Basen bildet sie im Wasser und selbst in überschüssiger Säure unauflösliche Verbindungen, so mit Zirkonerde, Nickeloxyd, Kobaltoxyd u. s. f.; solche Basen lassen sich daher auf diese Weise von andern trennen, die, wie die Eisenoxyde, mit Oxalsäure auflösliche Verbindungen bilden. Einige Metalloxyde, wie Nickeloxyd, Kobaltoxyd lassen sich dadurch reduciren, dass man sie mit Oxalsäure verbindet, und das Salz bei abgehaltener Luft glüht; die Oxalsäure verbindet sich mit

dem Sauerstoff des Oxyds zu Kohlensäure, welche entweicht, und das Metall bleibt zurück. — Die Oxalsäure ist um so mehr den unorganischen Verbindungen beizuzählen, als ihre Bildung eine organische Verbindung nicht nothwendig voraussetzt. So entsteht sie (in Verbindung mit Kali) beim Glühen von kohlensaurem Kali mit Kohle, bei der gegenseitigen Zersetzung von Cyan und wässrigem Ammoniak.

Das *Kohlenoxyd*gas entsteht bei der Zersetzung der Oxalsäure durch Vitriolöl, und kann von dem zugleich dabei gebildeten kohlen-sauren Gas durch Schütteln mit einer in Wasser gelösten Salzbasis, welche sich mit dieser Säure verbindet, (Kali, Kalk) getrennt werden. Das Kohlenoxyd-gas bildet sich ferner, theils wenn auf Kohlensäure, sie mag nun frei oder an Basen gebunden seyn, brennbare Elemente in der Hitze einwirken, die zwar eine sehr grosse (wie Kohle, Wasserstoffgas, Eisen, Zink), doch nicht die grösste Affinität (wie Kalium, Natrium) zu dem Sauerstoff in dieser Temperatur haben; — es bildet sich daher, wenn durch einen mit glühenden Kohlen gefüllten Ofen nur wenig Luft durchströmt, weil das anfangs erzeugte kohlen-saure Gas durch die überschüssige Kohle in Kohlenoxydgas verwandelt wird; — theils bildet sich Kohlenoxydgas, wenn man Kohle auf solche Oxyde in der Hitze einwirken lässt, die den Sauerstoff mit einer gewissen Kraft zurückhalten, (Eisenoxyd, Zinkoxyd, Kupferoxyd, Phosphorsäure u. s. f.; Wasser, welches in Dämpfen durch glühende Kohle geleitet wird, gibt ein Gemeng von Kohlenoxydgas und von Wasserstoffgas) während Oxyde, die schon bei wenig erhöhter Temperatur Sauerstoff abgeben, wie Quecksilberoxyd, Mangansuperoxyd, die Kohle in Kohlensäure verwandeln. — Man stellt das Kohlenoxydgas gewöhnlich aus kohlen-saurem Kalk oder kohlen-saurem Baryt dar, die man mit gut ausgeglüheter Kohle glüht; — bei Anwendung von kohlen-saurem Kalk ist das Gas mit kohlen-saurem Gas verunreinigt, weil der kohlen-saure Kalk schon durch blosse Hitze seine Kohlensäure verliert, was bei dem kohlen-sauren

Baryt nicht der Fall ist. — Es ist klar, dass hiebei reiner Kalk oder Baryt als Rückstand bleibt. Am reinsten erhält man das Kohlenoxydgas aus einer organischen Säure, der Ameisensäure (die theils gebildet in den Ameisen vorkommt, theils durch Zersetzung verschiedener organischer Verbindungen künstlich dargestellt werden kann), oder aus ameisensauren Salzen, die man mit Vitriolöl erwärmt, wobei ein Theil des Vitriolöls mit der Basis des Salzes sich verbindet und die Ameisensäure austreibt, welche dann durch einen andern Theil Vitriolöl zersetzt wird. Die Ameisensäure enthält nemlich die Kohle, den Sauerstoff und Wasserstoff in solchen Verhältnissen, dass man sie betrachten kann als bestehend aus Kohlenoxydgas und Wasser; kommt sie daher mit einem Körper in Berührung, der, wie das Vitriolöl, eine grosse Affinität zum Wasser hat, so bildet ihr Wasserstoff mit der erforderlichen Sauerstoffmenge wirklich Wasser, welches mit dem Vitriolöl sich verbindet, und Kohlenoxydgas entweicht. — Das Kohlenoxydgas ist ein farbloses Gas, von sehr schwachem Geruch; specif. Gew. = 0.9706; es verbindet sich, als ein Suboxyd, weder mit Säuren noch mit Salzbasen; verbrennt, an der Luft erhitzt, mit blauer Flamme zu kohlensaurem Gas, wobei 1 Maass Kohlenoxydgas mit $\frac{1}{2}$ Maass Sauerstoffgas 1 M. kohlensaures Gas erzeugt. — In kleineren Mengen eingeathmet erregt es Schwindel, Ohnmacht; in grösseren Mengen eingeathmet, tödtet es. — Daher ist es so gefährlich, durch Kohlenbecken, zumal in kleinen Zimmern sich zu wärmen, und es sind bei uns Fälle dieser Art bekannt, welche tödlich ausfielen. — Von ganz anderer Natur aber ist der Stoff, welcher sich beim langsamen Brennen der noch nicht vollkommen verkohlten Brennmaterialien, wie Holz, Torf u. s. f., erzeugt, wenn man nemlich, bevor die Verkohlung sich vollendet hat, die Klappe des Ofens, der vom Zimmer aus geheitzt wird, verschliesst. Das Einathmen einer Luft, welcher sich dieser Stoff beimengt, dessen Natur noch gänzlich unbekannt ist, der sich übrigens durch einen starken Geruch auszeichnet, ist noch weit

gefährlicher, als das Einathmen einer mit etwas Kohlenoxydgas gemengten Luft, und hat schon sehr häufig den Tod zur Folge gehabt.

Das Kohlenoxydgas verbindet sich mit *Chlor* zu einem sauren Gas, dem *Chlorkohlenoxydgas*. Diese Verbindung kann weder durch Rothglühhitze, noch durch den elektrischen Funken, den man durch das Gasgemenge schlagen lässt, sondern nur allein durch die Einwirkung des Lichts hervorgebracht werden, sie hat daher auch den (allerdings unpassenden) Namen *Phosgengas* (durch Licht erzeugt) erhalten. Gleiche Maasse Chlorgas und Kohlenoxydgas werden, vollkommen getrocknet, in einem zuvor luftleer gemachten Gefässe gemengt, hierauf das Gasgemenge der Einwirkung des Tageslichts oder des Sonnenlichts ausgesetzt; im ersten Fall geht die Verbindung langsam, im zweiten rasch, in weniger als $\frac{1}{4}$ Stunde, vor sich. 1 Maass Kohlenoxydgas bildet mit 1 Maass Chlorgas, 1 Maass Chlorkohlenoxydgas. — Dieses Gas ist farblos, von erstickendem Geruch, reizt zu Thränen, röthet Lacmuspapier stark, löscht brennende Körper aus, raucht an der Luft nicht. Specif. Gew. = 3,42. Mit Sauerstoffgas oder mit Wasserstoffgas gemengt, lässt es sich durch den elektrischen Funken nicht verpuffen; wird es aber mit $\frac{1}{2}$ Maass Sauerstoffgas und zugleich mit 1 Maass Wasserstoffgas gemengt, so verpufft es durch den elektrischen Funken lebhaft zu salzsaurem und kohlen-saurem Gas, da auf diese Weise sowohl das Chlor als das Kohlenoxydgas Gelegenheit erhalten, eine neue Verbindung einzugehen. Dieselbe Zersetzung erleidet das Chlorkohlenoxydgas durch Wasser: es ist nemlich so zusammengesetzt, dass auf Kosten des Wassers das Chlor in Salzsäure, das Kohlenoxydgas in Kohlensäure verwandelt werden kann; daher die Nothwendigkeit, beide Gase vollkommen getrocknet zu mengen, wenn ihre Verbindung zu Chlorkohlenoxydgas erfolgen soll. Kein nicht-metallisches brennbares Element, nament-

lich weder Schwefel noch Phosphor, zersetzt das Chlorkohlenoxydgas: es wird aber sowohl durch Metalle als durch Metalloxyde zersetzt; erstere bilden Chlormetall und setzen das Kohlenoxydgas in Freiheit, letztere Chlormetall und kohlen-saures Gas; Kalium bildet Chlorkalium, Kali und Kohle, so dass alles Gas verschwindet. Ganz wasserfreier Alkohol verschluckt bei der gewöhnlichen Temperatur sein 12 faches Volumen Chlorkohlenoxydgas, ohne dasselbe zu zersetzen. — Mit 4 Maassen Ammoniakgas verbindet sich 1 Maass Chlorkohlenoxydgas zu einem festen, weissen, flüchtigen, an der Luft zerfliessenden, neutralen Salz, welches durch stärkere Säuren, unter Bildung von salzsaurem und kohlen-saurem Gas, zersetzt wird.

Das Suboxyd der Kohle (Kohlenoxydgas) erhält somit die Eigenschaften einer Säure sowohl durch seine Verbindung mit $\frac{1}{2}$ Maass Sauerstoffgas zu kohlen-saurem Gas, als mit 1 Maass Chlorgas zu Chlorkohlenoxydgas. In dem Chlorkohlenoxydgas vertritt daher 1 Maass des dem Sauerstoff analogen Chlors die Stelle von $\frac{1}{2}$ Maass Sauerstoffgas, gerade wie, wenn in dem salzsauren Gas, statt des einen Maasses Chlor, $\frac{1}{2}$ Maass Sauerstoffgas gesetzt wird, Wasser entsteht.

Die *Honigsteinsäure* scheint das Product einer langsamen Zersetzung organischer Substanzen zu seyn. Sie findet sich in dem Honigstein, der in Braunkohlenlagern vorkommt, in Verbindung mit Alaunerde, und lässt sich aus dieser Verbindung schon durch blosses Sieden mit Wasser, wodurch die Säure gelöst wird, und die Alaunerde zurückbleibt, ausscheiden. — Es ist eine farblose, krystallisirbare Substanz, die mit Schwefelsäure oder Salpetersäure erhitzt, nicht zersetzt wird, und sich erst in der Rothglühhitze zersetzt. — Diese Säure ist durch die Art ihrer Entstehung und durch ihre Zusammensetzung merkwürdig.

3. Verbindungen des Kohlenstoffs mit dem Wasserstoff.

Ich habe schon erwähnt, dass mehrere Verbindungen des Kohlenstoffs und Wasserstoffs in Form von Oelen in dem Pflanzenreich vorkommen und bis jetzt nicht künstlich dargestellt werden konnten. Bei der Zersetzung gewisser organischer Substanzen, namentlich der fetten Oele, durch mässig erhöhte Temperatur, erhält man ebenfalls verschiedene, sehr flüchtige Oele, die sich aus ihrem dampfförmigen Zustand durch einen starken Druck condensiren und durch mässige Wärme, da sie in verschiedenem Grade verdampfbar sind, von einander trennen lassen. Ueberhaupt lässt sich der Kohlenstoff mit dem Wasserstoff des Wasserstoffgases direct gar nicht verbinden, denn bei der gewöhnlichen Temperatur zeigen beide Elemente keine Einwirkung auf einander (wie denn die Kohle auch zu andern Elementen bei gewöhnlicher Temperatur keine Affinität äussert), und bei höherer Temperatur kann eine Verbindung desswegen nicht erfolgen, weil alle Verbindungen der Kohle mit dem Wasserstoff so löse sind, dass sie in starker Glühhitze in Kohle und Wasserstoffgas zersetzt werden. — Die Kohle kann sich mit dem Wasserstoff blos im status nascens des letzteren verbinden, so namentlich, wenn Kohlenstoffeisen (Gusseisen) in wässrigen Säuren gelöst wird; hier verbindet sich der Wasserstoff, *im Augenblick seines Freiwerdens aus dem Wasser*, mit dem Kohlenstoff des Gusseisens. Die organischen Verbindungen aber, in welchen der Kohlenstoff mit dem Wasserstoff bereits verbunden ist, sind es hauptsächlich, aus welchen die Verbindungen des Kohlenstoffs mit dem Wasserstoff dargestellt werden. Entweder sind diese organischen Verbindungen, wie schon bemerkt, selbst schon reiner Kohlenwasserstoff, oder sie enthalten, neben Kohlenstoff und Wasserstoff, hauptsächlich noch Sauerstoff, und müssen daher auf irgend eine Weise in binäre, aus Kohlenstoff

und Wasserstoff, und aus Sauerstoff und Wasserstoff oder Kohlenstoff bestehende Verbindungen zersetzt werden. — Ausser den bereits angedeuteten ölartigen Verbindungen des Kohlenstoffs und Wasserstoffs, die aus der Zersetzung fetter Öle hervorgehen, sind zwei gasförmige Verbindungen dieser Elemente zu betrachten: 1) das gemeine Kohlenwasserstoffgas, 2) das ölerzeugende Gas, (Oelgas).

Das *gemeine Kohlenwasserstoffgas*, auch *schwere brennbare Luft*, *Grubengas*, *Sumpfluft*, genannt, bildet sich bei der Zersetzung organischer Substanzen durch höhere Temperatur, bei welcher keine organische (ternäre) Verbindung bestehen kann. Ich werde später auf die Producte, welche sich unter diesen Umständen bilden können, ausführlicher zurückkommen; hier mag die Bemerkung genügen, dass diese drei Elemente, welche die organische Substanz (als eine Trinität) bilden, hauptsächlich zu Kohlensäure, Kohlenoxydgas, Kohlenwasserstoffgas und Wasser sich verbinden. Ist die organische Substanz durch Hitze nicht verflüchtigbar, so wird sie in einer Retorte erhitzt, und die Gasarten in mit Wasser gefüllten Flaschen aufgefangen; lässt sie sich aber unzersetzt verflüchtigen, so muss man ihre Dämpfe durch einen glühenden Raum (Porzellanröhre, kupferne Röhre) treiben, weil sie, in einer Retorte erhitzt, sich verflüchtigen würde, ohne eine Zersetzung zu erleiden. — Das so (z. B. durch Hindurchtreiben von Alkoholdämpfen durch glühende Röhren) erhaltene Gas lässt sich zwar durch Schütteln mit Kalkmilch (in Wasser theils aufgelöstem, theils aufgeschlämmtem Kalk) von beigemengtem kohlen-saurem Gas befreien, es ist aber immer auch durch Kohlenoxydgas verunreinigt, dessen Entfernung sehr schwierig wäre. — Merkwürdig ist es, dass die Sumpfluft nie Kohlenoxydgas beigemengt enthält, sondern bloß kohlen-saures Gas und etwas Stickgas; von dem kohlen-sauren Gas lässt sie sich leicht reinigen. Man erhält die Sumpfluft, indem man den Schlamm

eines Sumpfes aufrührt, und die sich entwickelnden Gasblasen in einem mit Wasser gefüllten Trichter auffängt, der in eine mit Wasser gefüllte Flasche mündet. Die Sumpfluft ist als das reinste Kohlenwasserstoffgas zu betrachten. Das in Steinkohlengruben sich bildende brennbare Gas besteht ebenfalls dem grösseren Theil nach aus dieser Verbindung, daher der Name *Grubengas*. — Dieses Kohlenwasserstoffgas ist ein farbloses, brennbares Gas, von schwachem Geruch; 1 Maass erfordert 2 Maasse Sauerstoffgas, um vollständig zu Wasser und Kohlensäure zu verbrennen; das eine Maass Sauerstoffgas geht zur Bildung von 1 Maass kohlen-saurem Gas, das andere zur Bildung von 2 Maassen Wasserdampf auf. Wasser verschluckt nur eine geringe Menge dieses Gases ($\frac{1}{27}$ seines Volumens). Ein Gemeng von Chlorgas und gemeinem Kohlenwasserstoffgas zersetzt sich bei Abwesenheit von Wasser weder im Dunkeln noch im Licht; bei Gegenwart vom Wasser erfolgt, und zwar blos im Licht, nicht im Dunkeln, eine langsame Zersetzung, indem das Chlor mit dem Wasserstoff des Kohlenwasserstoffgases und des Wassers sich zu Salzsäure verbindet, während die Kohle mit dem Sauerstoff des zersetzten Wassers entweder Kohlen-säure oder Kohlenoxydgas bildet. Bei Ueberschuss von Chlor wird eine grössere Menge von Wasser zersetzt, mithin kohlen-saures Gas, bei überschüssigem Kohlenwasserstoff dagegen Kohlenoxydgas gebildet. — Wenn dieses Gas in Steinkohlenbergwerken in grösserer Menge sich erzeugt, so kann es, wie schon oben (S. 26.) angeführt wurde, mit der atmosphärischen Luft, welcher es sich beimengt, eine Art Knallluft bilden, die, wenn sie angezündet wird, für die Arbeiter tödtliche Explosionen verursacht. Uebrigens ist das Einathmen dieses Gases nicht eigentlich giftig, sofern dasselbe ohne Nachtheil für die Gesundheit in bedeutender Menge der Luft beigemengt werden kann, denn die Arbeiter fühlen sich nicht merkbar unwohl, wenn sie ein solches explodirendes Gasgemenge einathmen.

Das durch Säuren aus Gusseisen entwickelte Kohlenwas-

serstoffgas gehört auch hieher; es enthält aber eine grosse Menge unverbundenen Wasserstoffgas.

Das *ölerzeugende Gas* ist eine sehr merkwürdige Verbindung der Kohle mit dem Wasserstoff. Es bildet sich ebenfalls bei der Zersetzung organischer Verbindungen, namentlich der Steinkohlen, der fetten Substanzen u. s. f., durch nicht zu hohe Temperatur; im Kleinen wird es gewöhnlich aus Alkohol dargestellt, den man mit einem Ueberschuss von Vitriolöl (1 Th. Alkohol mit 4 Th. Vitriolöl) erwärmt. Der Alkohol ist aus Kohle, Wasserstoff und Sauerstoff in solchen Verhältnissen zusammengesetzt, dass, wenn man sich die ganze Sauerstoffmenge desselben mit der erforderlichen Menge von Wasserstoff zu Wasser verbunden denkt, der noch übrige Wasserstoff mit der ganzen Kohlenstoffmenge des Alkohols ölerzeugendes Gas bildet; kurz: man kann den Alkohol betrachten als bestehend aus ölerzeugendem Gas und Wasser. Kommt daher der Alkohol mit Vitriolöl in Berührung, das eine so grosse Begierde hat, sich mit Wasser zu verbinden, so zersetzt er sich in Wasser, welches von der Schwefelsäure aufgenommen wird und in sich entwickelndes ölerzeugendes Gas. — Dieses ist ein farbloses, brennbares Gas von starkem Geruch, und enthält, bei gleicher Menge von Wasserstoff, doppelt so viel Kohle, als das gemeine Kohlenwasserstoffgas. Specif. Gew. = 0.985. Sein ausgezeichnetster Charakter ist der, dass es mit Chlorgas, *im Dunklen wie im Hellen*, zu einem farblosen, oder, bei Ueberschuss von Chlorgas, grünlichgelb gefärbten, im Wasser zu Boden sinkenden Oel, von 1.22 specif. Gew. sich verbindet, das aus Chlor, Kohlenstoff und Wasserstoff besteht. Man erhält diesen ölartigen Körper am bequemsten, wenn man in eine grosse, mit ölbildendem Gas gefüllte Flasche, deren Mündung in Wasser taucht, Chlorgas leitet, und unter die Mündung der Flasche eine kleine Porzellanschale stellt, in welcher sich das Oel sammelt; 1 Maass

Chlorgas verdichtet sich dabei mit 1 Maass Oelgas. Das ölerzeugende Gas brennt mit einer weit helleren Flamme, als gemeines Kohlenwasserstoffgas, weil sich dabei ein Theil Kohle ausscheidet, der als fester Körper in dem brennenden Gas glüht; es ist daher zur Beleuchtung vorzüglich geeignet (vergl. S. 23.). 1 Maass Oelgas verzehrt beim vollkommenen Verbrennen 3 Maasse Sauerstoffgas, wovon 2 zur Bildung von 2 Maassen kohlenurem Gas, das dritte zur Bildung von 2 Maassen Wasserdampf aufgehen; diese Verbrennung ist von einer sehr heftigen Verpuffung begleitet. Wasser verschluckt dieses Gas in grösserer Menge, als das gemeine Kohlenwasserstoffgas (ungefähr $\frac{1}{6}$ seines eigenen Volumens).

Wenn bei der Zersetzung einer organischen Verbindung durch erhöhte Temperatur, gemeines Kohlenwasserstoffgas und ölerzeugendes Gas zugleich gebildet werden, so lässt sich letzteres leicht durch Chlorgas, welches man *im Dunklen* auf das Gasgemenge einwirken lässt, entfernen und seinem Volumen nach bestimmen; das überschüssige Chlor wird durch Kalkmilch weggenommen.

3. Verbindungen des Kohlenstoffs mit Chlor, Brom, Jod.

Lange hatte man sich vergebens bemüht, eine Verbindung des Kohlenstoffs mit dem *Chlor* hervorzubringen; bei der gewöhnlichen Temperatur zeigt die Kohle auf das Chlor, wie auf alle übrigen Elemente, nicht die geringste Einwirkung; in hoher Temperatur kann aber eine Verbindung desswegen nicht erfolgen, weil alle Verbindungen des Kohlenstoffs mit dem Chlor durch starke Glühhitze in Kohle und Chlor zersetzt werden. Das Oel des ölerzeugenden Gases führte nun unerwartet zu der Entdeckung, dass die Kohle mit Chlor verbunden werden kann. In diesem Oel ist die Kohle bereits mit Chlor verbunden, und es handelt sich blos noch davon, der Verbindung den Wasserstoff zu entziehen, was durch Chlorgas selbst bewerkstelligt werden kann, das, besonders unter Einwirkung des Sonnenlichts, so geneigt ist,

sich mit dem Wasserstoff zu verbinden. Man setzt daher das Oel des ölerzeugenden Gases in einer mit Chlorgas gefüllten Flasche dem Sonnenlicht aus, entfernt das gebildete salzsaure Gas durch etwas Wasser, wovon dasselbe verschluckt wird, und erneuert das Chlorgas so lange, als es noch verändert wird. Das Oel verwandelt sich dabei in einen weissen, festen, im Wasser fast unlöslichen, leicht verdampfbaren Körper, der sich an den Wandungen der Flasche krystallinisch ansetzt. Man löst diesen Körper in Alkohol auf, und bringt ihn auf diese Weise leicht aus der Flasche heraus, schlägt ihn aus der alkoholischen Auflösung durch kalihaltiges Wasser, um die anhängende Salzsäure zu entfernen, nieder, und presst ihn zwischen Fliesspapier aus.

Durch Wasser und Alkohol wird dieser Körper nicht zersetzt, wie dieses bei den Verbindungen des Chlors mit Phosphor, Schwefel u. s. f. der Fall ist.

Wird dieser Chlorkohlenstoff langsam durch eine mit Porzellanstücken gefüllte glühende Porzellanröhre geleitet, so zersetzt er sich in Chlor und in eine andere tropfbarflüssige Verbindung des Chlors mit dem Kohlenstoff, die weniger Chlor, als die so eben beschriebene, enthält. — Dieser flüssige Chlorkohlenstoff verbindet sich, unter Einwirkung des Sonnenlichts, mit Chlorgas wieder zu festem Chlorkohlenstoff. Wärme und Licht stehen also in dieser Beziehung in einem Gegensatz zu einander, indem die Wärme den festen Chlorkohlenstoff in Chlorgas und flüssigen Chlorkohlenstoff zersetzt, das Licht aber eine Verbindung des Chlorgases und des flüssigen Chlorkohlenstoffs zu festem Chlorkohlenstoff bewirkt.

Auf ähnliche Weise lassen sich auch *Brom* und *Jod* mit Kohlenstoff verbinden. Man erhält auch solche Verbindungen durch Auflösung des Broms und Jods in Alkohol und Zusetzen von in Alkohol gelöstem Kali, bis zur Entfärbung der Flüssigkeit. Man kann sich vorstellen, dass der Alkohol in Kohlenwasserstoff, (ölerzeugendes Gas) und Wasser zerfalle; die Kohle des Kohlenwasserstoffs verbindet sich mit

einem Theil Jod oder Brom, während der Wasserstoff desselben mit einem andern Theil Jod oder Brom zu einer Säure sich verbindet, die durch Kali gesättigt wird. — Eine Verbindung von Kohlenstoff mit *Fluor* kennt man nicht.

4. *Verbindungen des Kohlenstoffs mit Schwefel und Selen.*

Mit dem *Schwefel* verbindet sich der Kohlenstoff in der Glühhitze. Man erhält diese Verbindung sehr leicht, wenn man Dämpfe von Schwefel durch glühende Kohle leitet, oder wenn man Schwefelverbindungen, wie Schwefelkies (Schwefeleisen), Schwefelantimon, die einen Theil ihres Schwefels entweder erst bei höherer Temperatur fahren lassen (Schwefelkies), oder für sich allein geglüht, gar keinen Schwefel verlieren (Schwefelantimon), mit Kohle gemengt glüht. Man lässt den dabei sich bildenden, dampfförmigen Schwefelkohlenstoff in einer kalt gehaltenen Vorlage sich verdichten, und reinigt ihn von überschüssigem Schwefel durch Destillation. Am bequemsten und in grösster Menge erhält man den Schwefelkohlenstoff, wenn man Schwefel in Dämpfen durch eine weite, mit ausgeglühten Kohlen gefüllte Röhre von Gusseisen hindurchtreibt. Diese Röhre wird durch einen länglichten Ofen hindurch gesteckt und glühend erhalten; man bringt sie mit einer sehr langen Glasröhre in Verbindung, welche mit Eis umgeben wird, und in eine grosse tubulirte Flasche führt, auf deren Boden etwas Wasser gebracht werden kann; die gläserne Röhre selbst aber lässt man, um allen Druck zu vermeiden, nicht in das Wasser gehen. Von dem Tubulus der Flasche kann eine gläserne Röhre das hierbei sich bildende Schwefelwasserstoffgas durch eine Oeffnung im Fensterrahmen aus dem Zimmer hinausführen. Die beiden Oeffnungen der eisernen Röhre sind mit Korkstöpseln verschlossen; durch den obern wirft man von Zeit zu Zeit Schwefelstücke in die Röhre und verschliesst sogleich wieder. — Der Schwefelkohlenstoff (Schwefelalkohol) ist eine wasserhelle, im Wasser zu Boden sinkende,

stinkende, sehr leicht verdampfbare, schon bei 42° siedende, und beim Verdampfen grosse Kälte erzeugende Flüssigkeit von 1.272 specif. Gew., die, gerade wie die Verbindungen des Chlors, Broms, Jods mit Kohlenstoff, durch Wasser nicht zersetzt wird. Der Schwefelkohlenstoff löst Phosphor und Schwefel auf; letzterer krystallisirt aus der Auflösung in ausgezeichneten Krystallen, wenn man sie an die Luft stellt, wobei der Schwefelkohlenstoff verdampft. Er ist sehr brennbar und verbrennt, an der Luft entzündet, zu schwefligsaurem und kohlen-saurem Gas. Durch glühende Metalle wird er in Schwefelmetall und in Kohle, die sich ausscheidet, zersetzt.

Eine Verbindung des *Selens* mit Kohlenstoff ist noch nicht dargestellt. Ebenso wenig ist eine Verbindung des *Phosphors* und des *Arseniks* mit Kohlenstoff bekannt.

Der Kohlenstoff erscheint schon aus dem Grunde als eines der bedeutungsvollsten Elemente, weil er mit Sauerstoff und Wasserstoff, zum Theil auch mit Stickstoff verbunden, die organischen Substanzen bildet. Die Anwendungen, die man von ihm macht, sind ausserordentlich mannigfaltig. Unter den brennbaren Elementen ist es (vergl. S. 19.) der Kohlenstoff hauptsächlich, der wegen der grossen Hitze, die er bei seiner Verbindung mit dem Sauerstoff der Luft entwickelt, als Brennmaterial angewendet wird, und da die meisten chemischen Verbindungen nur in höherer Temperatur erfolgen, so dient der Kohlenstoff mittelbar zur Hervorbringung der meisten derselben, indem durch sein Verbrennen diese hohe Temperatur erzeugt wird. Bei der gewöhnlichen Temperatur zeigt zwar der Kohlenstoff zu dem Sauerstoff keine Affinität; in höherer aber äussert er zu demselben eine so kräftige Affinität, dass bei weitem die meisten Sauerstoffverbindungen in mehr oder weniger starker Glühhitze durch den Kohlenstoff zersetzt werden, indem derselbe mit dem Sauerstoff theils zu Kohlenoxydgas theils zu koh-

kohlensaurem Gas sich verbindet, und auf diese Weise das mit dem Sauerstoff verbundene Element isolirt. Wirklich werden, mit Ausnahme der Sauerstoffverbindungen des Bors, Siliciums, der Erdmetalle, und auch, wie es scheint, der Metalle der alkalischen Erden, die Verbindungen aller übrigen Elemente mit Sauerstoff, durch den Kohlenstoff in der Glühhitze zersetzt; und da so viele Körper theils nur in Verbindung mit Sauerstoff in der Natur vorkommen, theils in solchen Verbindungen, die zunächst in Sauerstoffverbindungen zersetzt werden, und nur dann, wenn ihnen dieser Sauerstoff entzogen wird, für die Menschen brauchbar werden, so sieht man die Wichtigkeit des Kohlenstoffs, der allein im Grossen dazu anwendbar ist, oxydirten Verbindungen den Sauerstoff zu entziehen, auch in dieser Beziehung ein. Ich mache hier *bloß* auf einige der nutzbarsten Metalle, wie Eisen, Zinn, Zink aufmerksam, die nie in metallischem Zustand, sondern mit Sauerstoff verbunden in der Natur vorkommen, in welchem Zustand sie ganz unbrauchbar seyn würden; ferner auf das Kupfer, das Blei, welche Metalle zwar mit Schwefel verbunden vorkommen, aber während der Schwefel durch Erhitzen an der Luft entfernt wird, mit Sauerstoff in Verbindung treten, mithin wiederum des reducirenden Kohlenstoffs bedürfen, um als nutzbare Metalle dargestellt werden zu können. Ja das nützlichste aller Metalle, das Eisen, bedarf zu seiner Darstellung nicht bloß der reducirenden Wirkung der Kohle, sondern die Kohle muss sich auch chemisch mit dem reducirten Eisen verbinden, wenn dieses zu irgend einem Gebrauch tauglich seyn soll. Das Eisen ist nemlich in seinem reinen Zustand in so hohem Grade schwer schmelzbar, dass das aus seinen Erzen durch Kohle reducirte metallische Eisen nur als Pulver, gemengt mit den fremden Bestandtheilen dieser Erze (denn diese sind nie ganz reine Eisenoxyde), erhalten werden würde; dadurch aber, dass bei dieser Reduction das Eisen zugleich mit Kohle sich ver-

bindet, wird es leichtflüssiger, und es wird dadurch möglich, das reducirte Eisen in einer Masse zu erhalten.

Der Kohlenstoff ist auch noch in der Beziehung besonders merkwürdig, dass er in seinen verschiedenen Zuständen, bei gleicher chemischer Beschaffenheit, höchst verschiedene Eigenschaften zeigt. Die Materie des Diamants ist von der gemeinen Kohle nicht verschieden; der Diamant gibt, in Sauerstoffgas verbrannt, eine Kohlensäure, welche vollkommen identisch ist mit der, welche die gemeine Kohle oder der Graphit bei ihrem Verbrennen in der Luft erzeugen: und dennoch, welch' ungeheure Verschiedenheit in den Eigenschaften des durchsichtigen, farblosen, in Absicht auf Härte alle übrige Körper übertreffenden Diamants, und der undurchsichtigen, schwarzen, weichen, durch Glühen nur wenig erhärtenden gemeinen Kohle! Der Chemie ist es zwar gelungen, den Diamant in gemeine Kohle zu verwandeln, es wird hierzu nichts weiter erfordert, als ihn in Sauerstoffgas zu verbrennen und aus dem gebildeten kohlen-sauren Gas die Kohle auf irgend eine Weise, z. B. durch Kalium, welches sich mit dem Sauerstoff desselben verbindet, abzuscheiden; aber alle Versuche, die gemeine Kohle in Diamant zu verwandeln, sind bisher ohne Erfolg geblieben. Auf welche Weise und aus welchen Verbindungen man es auch versucht hat, die Kohle auszuschneiden, nie ist sie in der Form von krystallirtem Diamant, sondern immer als gemeine, schwarze Kohle zum Vorschein gekommen. Nur allein das Gusseisen löst in der Schmelzhitze Kohle auf, die sich beim Erkalten wieder, zwar in blättrigen Krystallen, aber nicht als Diamant, sondern als eine schwarze nicht harte Substanz (künstlicher Graphit) ausscheidet. — Durch welche Processe es der Natur gelungen ist, die Kohle als Diamant darzustellen, ob vielleicht durch ungeheure Hitze, wie wir sie nicht hervorbringen können, und welche die Kohle zu schmelzen vermöchte, oder durch eine langsame Zersetzung tropfbar-flüs-

siger, kohlenstoffhaltiger (organischer) Verbindungen, welche der Kohle gestattet, in krystallisirter Form und damit als durchsichtiger Körper sich auszuscheiden, darüber lassen sich bis jetzt keine einigermaßen begründete Vermuthungen aufstellen.

Aber nicht blos gegenüber dem Diamant zeigt sich die gemeine Kohle hinsichtlich ihrer Eigenschaften höchst verschieden, sondern auch die verschiedenen Arten der undurchsichtigen schwarzen Kohle selbst, zeigen sehr merkwürdige Verschiedenheiten, die in einem verschiedenen Zustand der Aggregation begründet sind. Gewisse Arten von Kohle besitzen die Eigenschaft, verschiedene in Flüssigkeiten aufgelöste Substanzen auszuscheiden, und mit denselben unauflösliehe Verbindungen einzugehen, in einem mehr oder weniger ausgezeichneten Grade. Diese Eigenschaft scheint sich hauptsächlich auf Materien von organischem Ursprung, namentlich auf färbende und riechende Stoffe, welche letztere zum Theil durch Fäulniss sich entwickeln, zu beschränken. Man wendet daher die Kohle zur Entfärbung gefärbter Flüssigkeiten, zur Entfernung des stinkenden Geruchs gewisser Flüssigkeiten an. Der Diamant besitzt diese Eigenschaft durchaus nicht, ebensowenig der dichte, schwierig brennbare Graphit. Materien, die vor der Verkohlung schmelzen, besitzen sie gleichfalls nicht, und eine solche Kohle erhält diese Eigenschaft auch durch Reiben zum feinsten Pulver nicht. Die Kohle erhält vielmehr diese Eigenschaft dadurch, dass sie in den Zustand grosser mechanischer Zertheilung auf die Weise versetzt wird, dass man die organische Materie, welche die Kohle liefern soll, durch Vermengung mit fremdartigen Substanzen, welche selbst zu der Verkohlung nichts beitragen, gleichsam diffundirt, so dass die Theilchen der Kohle in eine grössere Entfernung von einander gebracht werden, wodurch bewirkt wird, dass die Kohle nicht in jenen zusammengesinterten, gleichsam glasartigen Zustand über-

gehen kann, in welchem ihr jene Eigenschaft nur in sehr geringem Grade zukommt. Wenn daher solche vegetabilische Materien vor ihrer Verkohlung mit gebrannten Knochen, Pulver von Bimstein, Kreide, und andern solchen, an sich ganz unwirksamen Substanzen gemengt werden, so erhält man eine Kohle, welche die Eigenschaft zu entfärben, in hohem Grade besitzt. — Die allerwirksamste Kohle erhält man aber dadurch, dass man thierische, stickstoffhaltige Substanzen, z. B. getrocknetes Blut, mit Kali oder kohlensaurem Kali glüht. Durch das Glühen solcher Substanzen wird zunächst stickstoffhaltige Kohle erhalten, deren Stickstoff nebst einem Theil der Kohle selbst, mit dem Kalium eine im Wasser lösliche Verbindung bildet, wodurch die zurückbleibende Kohle den höchsten Grad von mechanischer Desintegration erleidet. Die Erfahrung lehrt wenigstens, dass diese Kohle die wirksamste ist, sie lehrt ferner, dass die aus thierischen (stickstoffhaltigen) Substanzen dargestellte Kohle an sich nicht wirksamer ist, als die aus vegetabilischen (stickstofffreien) erhaltene, dass z. B. Kohle aus getrocknetem Blut, welches für sich allein verkohlt wird, sehr wenig wirksam ist, während sowohl die Kohle aus Knochen, in welchen die thierische Substanz durch den phosphorsauren Kalk diffundirt ist, als die Kohle aus Theer, einer stickstofffreien Substanz, die man zuvor mit Thon angerührt und dann verkohlt hat, in hohem Grade wirksam ist. Die Erfahrung lehrt endlich, dass Kohle, die einmal zum Entfärben gedient hatte, nicht ein zweitesmal dazu benützt werden kann, wenn es nicht gelingt, die mit der Kohle verbundene färbende Substanz durch chemische Mittel zu entfernen; denn wenn man die färbende Materie, welche die Kohle aufgenommen hat, selbst durch Glühen verkohlt, so erhält man eine unwirksame Kohle, weil nemlich — so erklärt man sich diese Thatsache — die durch die Verkohlung der färbenden Materie entstandene Kohle die Poren der ursprüng-

lichen Kohle, welche diese befähigt hatten, die färbende Materie aufzunehmen, gleichsam verstopft oder doch bedeutend enger macht.

Eine weitere Eigenschaft, welche die Kohle besitzt, ist die, dass sie Gasarten zum Theil in sehr grosser Menge verschluckt und verdichtet, so dass sie z. B. das 90fache ihres eigenen Volumens Ammoniakgas zu verschlucken fähig ist. Diese Eigenschaft beruht nicht auf einer chemischen, sondern einer mechanischen Wirkung, denn von einem verdünnten Gas nimmt die Kohle zwar ein grösseres Volumen, aber ein geringeres Gewicht auf, und die Grösse der Absorption ist, nach dem verschiedenen Zustand der Kohle, sehr verschieden. Graphit z. B. absorbirt gar nicht, wegen zu grosser Dichtigkeit; Korkkohle ebenfalls nicht, weil ihre Poren zu gross sind; gepulverte Kohlen absorbiren weniger, weil durchs Pulvern viele Poren zerstört werden; Buchsbaumkohle, die nach vorhergegangenem Glühen durch Eintauchen in Quecksilber abgekühlt wird, besitzt die Eigenschaft zu absorbiren in ausgezeichnetem Grade.

Die Grösse der Absorption hängt ausserdem hauptsächlich von der Natur des Gases ab; vom Ammoniakgas z. B. wird das 90fache, vom Wasserstoffgas nicht ganz das 2fache Volumen von Buchsbaumholzkohle verschluckt. Die Absorption ist von einer Wärmeentwicklung begleitet. Unter der Luftpumpe, so wie beim Glühen, theilweise schon beim gelinden Erhitzen, lässt die Kohle das aufgenommene Gas wieder fahren.

Diese Eigenschaft, gasförmige Körper zu verschlucken und zu verdichten, kommt übrigens der Kohle nicht ausschliessend zu, sondern ist vielmehr allen porösen Körpern gemein. Ich habe oben (S. 90.) angeführt, dass gewisse fein zertheilte Metalle, namentlich Platin, das mit Sauerstoffgas gemengte Wasserstoffgas bestimmen, sich mit demselben zu Wasser zu verbinden. Man hat diese Wirkung aus der Porosität zu erklären gesucht, indem man annahm, dass

diese porösen Metalle auf ihrer Oberfläche etwas Wasserstoffgas und Sauerstoffgas verschlucken und verdichten, welche nun, nach Verlust ihres gasförmigen Zustandes, in unmittelbare Berührung treten und sich mit einander zu Wasser verbinden können; ist dabei die durch die Verbindung erzeugte Hitze so gross, dass das Metall ins Glühen kommt, so brennt das ganze Gasgemenge auf einmal ab, mit Zurücklassung des Ueberschusses von dem einen der beiden Gase. — Diese Annahme hat zwar sehr vieles für sich, sie erklärt aber gewisse besondere Verhältnisse durchaus nicht, namentlich sieht man nicht ein, warum das Platin z. B. diese Eigenschaft mit der Zeit verliert, und sie durch Glühen, so wie durch Waschen mit kalter Salpetersäure wieder erhält; auch ist schwer zu begreifen, wie selbst Platindraht, dessen Oberfläche demnach ebenfalls in einem porösen Zustand sich befinden müsste, die Verbindung des Wasserstoffgases mit dem Sauerstoffgas bewerkstelligt.

Verbindungen des Stickstoffs mit andern Elementen.

Die Verbindungen des Stickstoffs sind noch beschränkter, als die des Kohlenstoffs. In Gasform ist der Stickstoff sehr wenig geneigt, Verbindungen mit andern Körpern einzugehen, daher werden die Stickstoffverbindungen im Allgemeinen nicht auf directem Wege hervorgebracht. Der Stickstoff macht den Hauptbestandtheil der atmosphärischen Luft aus, aus welcher er sehr leicht in isolirtem Zustand erhalten werden kann. Ausserdem ist der Stickstoff beinahe ausschliessend in dem organischen und zwar vorzugsweise dem thierischen Reiche einheimisch. Wir betrachten den Stickstoff als ein Element, weil wir ihn nicht zerlegen können, und weil keine bestimmte Analogie für seine Zusammengesetztheit spricht; aber es fehlt doch nicht an Andeutungen, die auf eine solche hinweisen. Durch Zersetzung stickstoffhaltiger organischer Verbindungen unter bestimmten Umständen, werden die verschiedenen Verbindungen des Stickstoffs mit andern Elementen gewöhnlich hervorgebracht. Ich will zuerst die hauptsächlichsten derselben selbst anführen.

Mit dem *Sauerstoff* bildet er verschiedene Säuren und zwei Suboxyde; die wichtigste Stickstoffsäure ist die *Salpetersäure*. Mit dem *Wasserstoff* bildet er eine starke Salzbasis, das *Ammoniak*, in welchem 3 Maasse Wasserstoffgas mit 1 Maass Stickgas verbunden sind. Wenn diese Salzbasis mit einer Wasserstoffsäure, z. B. Chlorwasserstoffsäure, sich verbindet, so kann zwar hier, da weder Säure noch Basis Sauerstoff enthalten, zunächst von keiner Wasserbildung die Rede seyn, wie bei der Verbindung einer Wasserstoffsäure mit einer oxydirten Salzbasis, und es scheint, dass überhaupt gar keine Analogie zwischen einem solchen Salze und einer Verbindung einer oxydirten Basis mit einer Wasserstoffsäure

statt finden könne. Aber eine solche Analogie, und zwar eine sehr merkwürdige, findet wirklich statt. Um dieses zu zeigen, will ich die Chlorwasserstoffsäure als Beispiel nehmen. Zwei Maasse chlorwasserstoffsaures (salzsaures) Gas verbinden sich mit 2 Maassen Ammoniakgas zu Salmiak; 2 Maasse salzsaures Gas bestehen aus 1 Maass Chlorgas und 1 Maass Wasserstoffgas; 2 Maasse Ammoniakgas aber aus 3 M. Wasserstoffgas und 1 M. Stickgas; mithin verbinden sich im Ganzen 4 M. Wasserstoffgas und 1 M. Stickgas mit 1 M. Chlorgas zu Salmiak. Eine Verbindung von 4 M. Wasserstoffgas und 1 M. Stickgas lässt sich zwar in isolirtem Zustand nicht darstellen, wohl aber in Verbindung mit Quecksilber, und in dieser Verbindung spielt sie ganz die Rolle eines Metalls; das Quecksilber nimmt ein viel grösseres Volumen ein, und behält seinen metallischen Glanz vollkommen bei. In diesem Sinne also können wir das salzsaure Ammoniak *Chlorammonium* nennen, indem wir einen aus 4 Maassen Wasserstoffgas und 1 Maass Stickgas zusammengesetzten, in Verbindung mit Quecksilber die Rolle eines Metalls spielenden Körper einem Metall wirklich gleich setzen, und *Ammonium* nennen. Aus einem mit Sauerstoff verbundenen Metall stellen wir das Metall durch Entfernung des dem Brennaren entgegengesetzten Sauerstoffs dar, aus dem Ammoniak dagegen durch Zusatz von noch mehr Brennarem (Wasserstoff). Wird Chlorammonium durch eine oxydirte Salzbasis zersetzt, so verbindet sich das Chlor mit dem Metall der Basis, und der Sauerstoff dieser letzteren verbindet sich mit dem einen von den 4 Maassen Wasserstoff des Ammoniums zu Wasser, während die übrigen 3 Maasse mit Stickstoff verbunden als Ammoniak entweichen; so erhält man bei der Zersetzung von Chlorammonium (Salmiak) durch Kalk, Chlorcalcium, Wasser und Ammoniakgas. — Vollkommen dieselbe Ansicht lässt sich auch auf die Verbindungen der übrigen Wasserstoffsäuren mit Ammoniak übertragen, und in diesem Sinn

kann man daher auch von einem Brom-Jod-Fluor-Schwefel-Ammonium u. s. f. reden. — Merkwürdig ist es, dass auch die neutralen Verbindungen des Ammoniaks mit *Sauerstoffsäuren* genau so viel Wasser als einen *wesentlichen* Bestandtheil enthalten, dass der Wasserstoff desselben mit dem Ammoniak des Salzes Ammonium bildet. Wenn man sich daher vorstellen würde, dass der Sauerstoff dieses Wassers mit der Sauerstoffsäure des Salzes zu einem dem Chlor, Cyan u. s. f. analogen Körper verbunden sey, so würde daraus eine merkwürdige Analogie zwischen den sauerstoffsauren Ammoniaksalzen und den wasserstoffsauren Ammoniaksalzen sowohl, als auch den wasserstoffsauren Salzen der oxydirten Basen hervorgehen. — Ich werde bei den Salzen diese Ansicht weiter entwickeln.

Mit dem *Kohlenstoff* bildet der Stickstoff eine höchst merkwürdige Verbindung, das *Cyan* (nach *κυανος*, *blaue Kornblume*, gebildet, weil es in Verbindung mit Eisen eine blaue Farbe, das Berlinerblau, gibt). Diese Verbindung ist dem Chlor, Brom, Schwefel u. s. f. ganz analog; sie verbindet sich als Ganzes sowohl mit Wasserstoff als mit Sauerstoff zu Säuren; mit Wasserstoff bildet sie die durch ihre giftige Eigenschaften so ausgezeichnete Cyanwasserstoffsäure (*Blausäure*), mit Sauerstoff verschiedene Cyansäuren, mit Metallen die Cyanmetalle, die den Chlormetallen u. s. f. analog sind.

Das Cyan tritt demnach in diesen Verbindungen gleichsam als ein Element auf, und da die Bestandtheile desselben dem organischen Reiche fast ausschliessend angehören, und es selbst in der Regel immer aus organischen Verbindungen gebildet wird, die durch grössere Zusammengesetztheit sich von den unorganischen unterscheiden, so möchte man sagen, das Cyan weise gerade durch seine Zusammengesetztheit auf seinen organischen Ursprung hin. Wegen dieser Zusammengesetztheit des Cyans sind auch die Zersetzungen seiner Säuren weit complicirter, und die Untersu-

chung von dem, was dabei vorgeht, eben so schwierig als interessant.

Verbindungen von Stickstoff mit *Bor*, *Phosphor*, *Schwefel*, *Selen*, *Fluor* sind nicht bekannt; dagegen bildet der Stickstoff mit *Chlor* und *Jod* sehr merkwürdige, durch ihre leicht eintretende Detonationen gefährliche Verbindungen, die übrigens nicht direct erhalten werden, sondern durch Zersetzung von wässrigem Ammoniak oder im Wasser gelösten Ammoniaksalzen durch Chlor oder Jod.

Von Verbindungen des Stickstoffs mit *Metallen* ist noch nichts mit gehöriger Sicherheit bekannt.

Die wichtigsten Verbindungen des Stickstoffs, aus welchen sich alle übrigen entwickeln, sind die *Salpetersäure*, das *Ammoniak* und das *Cyan*. Alle diese Verbindungen gehen aus der Zersetzung stickstoffhaltiger organischer Verbindungen, die aus Sauerstoff, Wasserstoff, Kohle und Stickstoff bestehen, hervor.

1) Zersetzen sich solche organische Verbindungen bei Gegenwart von Salzbasen und beim Zutritt der Luft, so tritt der Stickstoff mit dem Sauerstoff der Luft zu Salpetersäure zusammen, welche Säurebildung durch die Affinität der gegenwärtigen Salzbasis bedingt wird; es entsteht ein *salpetersaures Salz*;

2) Zersetzen sich diese organischen Verbindungen bei Abwesenheit von Luft und von einer Salzbasis, versetzt man z. B. eine solche Substanz in Umstände, unter welchen sie fault, oder setzt man sie einer höheren Temperatur aus, wodurch die Substanz gleichfalls genöthigt wird, den Charakter einer organischen Verbindung aufzugeben, so tritt der Stickstoff derselben mit dem Wasserstoff zu Ammoniak, die Kohle mit dem Sauerstoff zu Kohlensäure zusammen, und man erhält neben andern Producten, *kohlensaures Ammoniak*.

3, Wird eine solche organische Verbindung mit stärke-

ren Salzbasen, z. B. Kali, bis zum Glühen erhitzt, so determinirt die Affinität des Metalls zu dem Cyan, den Stickstoff und Kohlenstoff, sich zu Cyan wirklich zu verbinden, es bildet sich, indem die Basis ihren Sauerstoff an Wasserstoff und einen andern Theil Kohle der organischen Substanz abgibt, ein *Cyanmetall*.

Darstellung des Stickgases und der Verbindungen des Stickstoffs mit den bisher betrachteten Elementen.

1) *Darstellung des Stickgases.* Das Stickgas findet sich in der atmosphärischen Luft mit Sauerstoffgas und wenig kohlen-saurem Gas gemengt; ausserdem ist der Stickstoff ein Bestandtheil organischer, hauptsächlich thierischer Verbindungen.

Nichts ist leichter, als die Darstellung des Stickgases aus der atmosphärischen Luft, da es eine Menge Körper gibt, die mit dem Sauerstoffgas Verbindungen zu bilden vermögen, welche entweder für sich tropfbar-flüssig oder fest sind, oder, wenn sie auch gasförmig sind, doch leicht in den tropfbar-flüssigen oder festen Zustand versetzt werden können. — Sehr rein erhält man das Stickgas, wenn man Phosphor in einem durch Wasser abgesperrten Volumen von atmosphärischer Luft verbrennt. Man legt auf ein Stück Kork, welches auf Wasser schwimmt, ein Porzellanschälchen, bringt in dieses etwas Phosphor, den man anzündet, und deckt eine Glasglocke so darüber, dass sie etwas in das Wasser hineintaucht; bald erlischt der Phosphor, und das Wasser steigt in die Höhe, um den Raum einzunehmen, den das jetzt mit Phosphor zu Phosphorsäure verbundene Sauerstoffgas früher eingenommen hatte. Das zurückbleibende Stickgas ist vollkommen frei von Sauerstoffgas, denn der Phosphor entzieht, als ein höchst brennbarer Körper, der Luft allen Sauerstoff. — Wenn man anstatt Phosphor, Alkohol in das Porzellanschälchen giesst, denselben anzündet, und im Uebrigen auf die glei-

che Weise, wie zuvor, verfährt, so wird der Luft dadurch, dass der Wasserstoff des Alkohols mit dem Sauerstoff zu Wasser, der Kohlenstoff aber zu Kohlensäure sich verbindet, das Sauerstoffgas ebenfalls entzogen. Das gebildete kohlensaure Gas wird vom Wasser, und noch sicherer von einem in Wasser gelösten Alkali verschluckt; aber das rückständige Stickgas ist dennoch nicht rein, sondern enthält noch etwas Sauerstoffgas beigemengt, weil der Alkohol in der Luft zu brennen aufhört, wenn diese ihres Sauerstoffgehalts noch nicht ganz beraubt ist; dasselbe würde in noch höherem Grade beim Schwefel der Fall seyn. Wenn man aber zu einem gegebenen Volumen von Luft genau so viel reines Wasserstoffgas zusetzt, als erfordert wird, um mit dem Sauerstoffgas Wasser zu bilden, und durch dieses Gasgemenge den elektrischen Funken schlagen lässt, oder Platinschwamm in dasselbe hineinbringt, so wird Wasser gebildet, und das zurückbleibende Stickgas ist rein; setzt man aber einen Ueberschuss von Wasserstoffgas hinzu, so bleibt dieser mit dem Stickgas gemengt. Durch Stickoxydgas, welches mit dem Sauerstoffgas der Luft zu rothem salpetrigsaurem Dampf sich verbindet, wird das Sauerstoffgas ebenfalls ganz vollständig entfernt; ein Ueberschuss des Stickoxydgases kann durch Schütteln mit einer Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul in Wasser, welche dasselbe verschluckt, fortgeschafft werden. — Wenn man kohlensaures Kali mit Schwefel zusammenschmilzt, so erhält man ein Gemeng von Schwefelkalium und schwefelsaurem Kali (Schwefelleber); schüttelt man die Luft mit einer Auflösung dieser Schwefelleber in Wasser, so verbindet sich der Schwefel und das Kalium mit dem Sauerstoff der Luft, und das Stickgas bleibt rein zurück u. s. f.

Man hat ehemals geglaubt, dass der Sauerstoffgehalt der atmosphärischen Luft veränderlich, und dass die Luft um so tauglicher zur Respiration sey, je mehr Sauerstoffgas sie enthalte;

aus diesem Grunde hat man die Instrumente, durch welche der Sauerstoffgehalt der Luft bestimmt wird, oder auch wohl die Körper selbst, welche sich mit dem Sauerstoff der Luft verbinden und das Stickgas zurücklassen, *Eudiometer*, *Luftgütemesser* genannt. Spätere Untersuchungen haben aber gezeigt, dass das Verhältniss des Stickgases zum Sauerstoffgas in der Luft fast unveränderlich ist, indem es auf den höchsten Höhen wie in der Tiefe, bei jedem Winde, bei jedem Wetter und Barometerstand, bei jeder Jahreszeit, in mit Typhuskranken angefüllten Spitälern u. s. f., immer sehr nahe dasselbe ist, nemlich, dem Volumen nach, 79 Stickgas auf 21 Sauerstoffgas, oder, dem Gewicht nach, 76.7 Stickgas auf 23.3 Sauerstoffgas. Die Ursache, warum man glaubte, dass dieses Verhältniss bedeutenden Veränderungen unterworfen sey, lag in den fehlerhaften Bestimmungsmethoden; übrigens hat man die Benennung „Eudiometer“ beibehalten. — Um das relative Verhältniss des Stickgases und Sauerstoffgases in der Luft oder in einem aus Stickgas und Sauerstoffgas bestehenden Gasgemenge überhaupt, zu bestimmen, wird nichts erfordert, als eine genau eingetheilte, an einem Ende zugeschmolzene, am andern offene gläserne Röhre. Will man sich zu dieser Bestimmung des Phosphors bedienen, so stellt man die mit Luft gefüllte Röhre in Quecksilber, und bringt ein Stückchen Phosphor durch das Quecksilber hindurch in die Röhre: der specifisch leichtere Phosphor schwimmt auf dem Quecksilber und verbindet sich bei der gewöhnlichen Temperatur langsam mit dem Sauerstoffgas der Luft zu phosphoriger Säure; das Quecksilber steigt in der Röhre, um den von dem Sauerstoffgas vorher eingenommenen Raum einzunehmen, und das Stickgas, dessen Volumen die Röhre anzeigt, bleibt zurück. Man kann diesen Versuch auch über Wasser anstellen, wenn man eine dünne Phosphorstange in einen Kork befestigt, der einen kleineren Durchmesser hat, als die Röhre; der Phosphor mit dem Kork schwimmt auf dem Wasser, und wird, wenn das Wasser in die Röhre steigt, mit demselben in die Höhe gehoben. — Man kann auch mit einer Schwefelleberlösung, welche der Luft das Sauerstoffgas sehr vollkommen entzieht, ein gegebenes Volumen von Luft schütteln, und auf diese Weise das Verhältniss des Sauerstoffgases zum Stickgas bestimmen. Da die Schwefelleberlösung etwas Stickgas

verschluckt, so schüttelt man sie zuvor mit etwas atmosphärischer Luft, um sie mit Stickgas zu sättigen. — Will man sich des Wasserstoffgases bedienen, so füllt man die Röhre zuerst mit Quecksilber, wendet sie in Quecksilber um, und lässt ein bestimmtes Volumen Luft in dieselbe treten. Man bringt nun einen Ueberschuss von Wasserstoffgas, dessen Volumen man ebenfalls genau abmisst, in die Röhre, und kennt somit das ganze Volumen des Gasgemenges. Jetzt führt man Platinschwamm, der mit etwas Thon zu einer Kugel geformt und an einen Eisendraht befestigt werden kann, durch das Quecksilber in das Gasgemenge: das Sauerstoffgas verbindet sich (vergl. S. 90.) mit der erforderlichen Menge Wasserstoffgas zu Wasser, das Quecksilber steigt in der Röhre, und das rückständige Gas besteht nun aus dem Stickgas der Luft und dem im Ueberschuss zugesetzten Wasserstoffgas. Man misst das Volumen dieses Gasrückstandes an der eingetheilten Röhre ab, zieht dasselbe von dem ganzen Gasvolumen ab, und findet auf diese Weise, wie viel Gas dadurch verschwunden ist, dass sich das Sauerstoffgas der Luft mit Wasserstoffgas zu Wasser verbunden hat. Da 1 Maass Sauerstoffgas mit 2 Maassen Wasserstoffgas Wasser bildet, so entspricht der dritte Theil des verschwundenen Gasvolumens dem Volumen des Sauerstoffgases, welches das bestimmte Volumen von Luft enthielt. Es sey das Volumen der Luft = a , das Volumen des der Luft beigemengten Wasserstoffgases = b , so ist das Volumen des Gasgemenges = $a + b$. Nach der Einwirkung des Platinschwamms findet man das Volumen des rückständigen Gases = p , so ist $a + b - p$ (wir wollen $a + b - p = r$ setzen) das in Folge der Verbindung des Sauerstoffgases der Luft mit Wasserstoffgas verschwundene Gasvolumen, und $\frac{1}{3}r$ ist das Volumen des in dem Volumen a der Luft enthaltenen Sauerstoffgases. — Will man sich des elektrischen Funkens statt des Platinschwamms bedienen, so werden in die eingetheilte Röhre nach oben zu zwei Platindrähte eingeschmolzen, deren in dem Innern der Röhre befindliche Enden nicht weit von einander abstehen, die äusseren Enden der Drähte werden in einen Hacken umgebogen; bringt man den einen Draht, z. B. mittelst einer eingehängten metallenen Kette, mit dem äussern Beleg einer geladenen Leidnerflasche in Verbindung, und berührt mit dem Knopf der Flasche den andern, so schlägt

der Funken durch, und bewirkt die Verbindung des Sauerstoffgases mit dem Wasserstoffgas. Es versteht sich, dass bei allen diesen Bestimmungen die Gase unter gleichem äusserem Druck gemessen werden müssen, und dass, wenn sich während des Versuchs die Temperatur und der Barometerstand geändert haben sollte, dieses in Rechnung genommen werden müsste. — Der Phosphor, die Schwefelleberlösung und das Wasserstoffgas geben die genauesten Resultate; andere eudiometrische Mittel, wie namentlich Stickoxydgas, oder eine mit Stickoxydgas gesättigte Auflösung des schwefelsauren Eisenoxyduls in Wasser, sind weit unzuverlässiger.

Das Stickgas lässt sich auch sehr rein erhalten, wenn man in wässriges Ammoniak, das in einer mit zwei Oeffnungen versehenen Flasche sich befindet, Chlorgas leitet. Die Röhre, welche das Chlorgas zuführt, geht durch die eine Oeffnung der Flasche nahe auf den Boden derselben, die andere Oeffnung ist mit einer zur Entwicklung des Stickgases bestimmten Röhre versehen, welche nicht in die Flüssigkeit der Flasche eintaucht. — Das Chlor zersetzt einen Theil des Ammoniaks in entweichendes Stickgas und in Salzsäure, welche sich mit einem andern Theil unzersetzten Ammoniaks verbindet. Sobald die Flüssigkeit kein freies Ammoniak mehr enthält, sondern blos salzsaures Ammoniak, bildet sich der durch sein leichtes Explodiren so gefährliche Chlorstickstoff.

2. Verbindungen des Stickstoffs mit dem Sauerstoff.

Ich habe schon bemerkt, dass die höchste Oxydationsstufe des Stickstoffs, die Salpetersäure, die einzige Verbindung des Stickstoffs mit Sauerstoff ist, welche aus stickstoffhaltigen Substanzen und dem Sauerstoff der Luft *unmittelbar* gebildet wird; die Ursache hievon ist offenbar die, weil zu der Entstehung einer Verbindung des Stickstoffs mit dem Sauerstoff überhaupt, die Gegenwart einer Salzbasis in der Regel erfordert wird, die, weil sie zu der Salpetersäure eine grössere Affinität als zu der untersalpetrigen Säure, zu den Suboxy-

den des Stickstoffs aber gar keine Affinität hat, den Stickstoff veranlasst, sich mit dem Sauerstoff zu Salpetersäure zu verbinden. Die Salpetersäure, welche auf diese Weise gebildet wird, ist daher immer auch an eine Salzbasis gebunden. Die Gegenwart stickstoffhaltiger organischer Substanzen befördert zwar, wie ich bereits bemerkt habe, die Erzeugung salpetersaurer Salze auf die ausgezeichnetste Weise, es ist jedoch auf der andern Seite nicht unwahrscheinlich, dass bisweilen auch ohne solche stickstoffhaltige Substanzen, vielleicht hauptsächlich unter Mitwirkung der Elektrizität, salpetersaure Salze nicht bloß aus dem Sauerstoffgas sondern auch dem Stickgas der Luft erzeugt werden können. Für eine solche Erzeugung spricht 1) der Umstand, dass Spuren von Salpetersäure bisweilen im Regenwasser, besonders bei Gewittern sich finden, 2) dass wenn man durch ein über Wasser oder Kalialösung befindliches Gemenge von 3 Maassen Stickgas und 7 Maassen Sauerstoffgas mehrere Wochen lang elektrische Funken schlagen lässt, Salpetersäure oder salpetersaures Kali entsteht, 3) dass salpetersaure Salze bisweilen unter Umständen vorkommen, wo sich ihre Bildung nicht wohl aus einer thierischen Materie erklären lässt, z. B. in Höhlen, deren Gestein keine stickstoffhaltige Materie enthält, die auch sonst nichts thierisches enthalten, und wo sich oft die salpetersauren Salze so schnell erzeugen, dass wenn man die gebildete salzige Kruste hinweggenommen hat, nach kurzer Zeit eine neue an ihre Stelle tritt. —

Die Salpetersäure erhält man also zunächst in Verbindung mit Salzbasen, namentlich Kalk, Bittererde, Kali. Man pflegt diese salpetersauren Salze in salpetersaures Kali (Salpeter) zu verwandeln, und stellt aus diesem Salz die Salpetersäure dar, indem man Schwefelsäure auf dasselbe einwirken lässt, welche sich mit dem Kali verbindet und die Salpetersäure in Freiheit setzt, die, da sie ziemlich leicht verflüchtigbar ist, in Verbindung mit Wasser überdestillirt, und

und so von dem gebildeten schwefelsauren Kali getrennt werden kann. — Wenn man zu dem Salpeter nur so viel Schwefelsäure zusetzt, als erfordert wird, um mit dem Kali desselben neutrales schwefelsaures Kali zu bilden, d. h. auf 100 Th. Salpeter 48½ Th. Vitriolöl, so geht die Zersetzung schwierig und unvollständig vor sich: die Schwefelsäure verbindet sich mit der Hälfte des in dem Salpeter enthaltenen Kalis zu saurem schwefelsaurem Kali, es wird daher zuerst nur die Hälfte des Salpeters zersetzt, und das Gemisch besteht aus wasserhaltiger Salpetersäure, welche sich überdestilliren lässt, saurem schwefelsaurem Kali und unzersetztem Salpeter. Saures schwefelsaures Kali und Salpeter wirken aber bei 200° noch nicht zersetzend auf einander ein; erfolgt dann, bei noch höherer Temperatur, eine Zersetzung in neutrales schwefelsaures Kali und Salpetersäure, so wird auch diese Salpetersäure selbst einem grossen Theil nach in salpetrige Säure und Sauerstoffgas zersetzt. Man zersetzt daher den Salpeter durch so viel Schwefelsäure, als erfordert wird, um mit dem Kali desselben saures schwefelsaures Kali zu bilden, d. h. man nimmt auf 100 Th. Salpeter 97 Th. Vitriolöl.

Der Stickstoff ist mit dem Sauerstoff in der Salpetersäure so lose verbunden, dass diese Verbindung nur durch die Gegenwart von Wasser oder von einer Salzbasis möglich gemacht ist, denn nur durch Vermittlung von Wasser oder von einer Salzbasis kann eine Verbindung von Stickstoff und Sauerstoff in dem quantitativen Verhältniss, in welchem beide in der Salpetersäure verbunden sind, existiren. Wenn daher die Salpetersäure in Umstände versetzt wird, unter welchen sie das für ihre Existenz nothwendige Wasser verliert, so wird sie in salpetrige Säure und in Sauerstoffgas zersetzt. Eine solche Zersetzung findet schon bei der Darstellung der Salpetersäure selbst statt, wenn hierzu eine sehr concentrirte Schwefelsäure angewendet wird, denn die Salpetersäure wird bei gelindem Erwärmen mit Vitriolöl, welches sich ihres Wassers bemächtigt, in salpetrige Säure und Sauerstoffgas zersetzt. Bei der ersten Einwirkung der Schwefel-

säure auf den Salpeter aber wird nur eine geringe Menge von Salpetersäure in Freiheit gesetzt: diese kommt mit einer grossen Menge Schwefelsäure in Berührung, und wird daher in rothen salpetrigsauren Dampf und in Sauerstoffgas zersetzt. So wie nun der Salpeter in Fluss gekommen und damit eine innige Berührung desselben mit der Schwefelsäure eingetreten ist, verbindet sich die Schwefelsäure mit dem Kali des Salpeters, entledigt sich dabei ihres Wassers, welches nun mit der Salpetersäure in Verbindung tritt, und ihr gestattet zu bestehen, ohne eine Zersetzung zu erleiden. Wenn aber zu der Zersetzung des Salpeters nur so viel Vitriolöl angewandt wird, als zur Bildung von neutralem schwefelsaurem Kali erfordert wird, so tritt später, aus der angeführten Ursache, von neuem ein Zeitpunkt ein, wo die Salpetersäure sich zersetzt; es erscheinen rothe Dämpfe in viel grösserer Menge, und es wird zugleich viel Sauerstoffgas entwickelt; hatte man doppelt so viel Schwefelsäure genommen, so zeigen sich zuletzt nur wenig rothe Dämpfe, deren Erscheinen ein Zeichen der beendigten Operation ist.

Die Salpetersäure ist in reinem Zustand eine wasserhelle, bei Gehalt an salpetriger Säure pomeranzgelbe Flüssigkeit (rauchende Salpetersäure). Mit Wasser verbindet sie sich in zwei Verhältnissen. Salpetersäure mit dem geringsten Wassergehalt wird erhalten, wenn man Salpeter mit so viel Vitriolöl destillirt, als zur Bildung von saurem schwefelsaurem Kali erfordert wird. Da der Siedpunkt der Flüssigkeit durch das saure schwefelsaure Kali erhöht wird, so destillirt die Säure erst bei ungefähr 130° über, während sie für sich schon bei 86° kocht. Diese Säure hat ein specif. Gew. von 1.522, und enthält so viel Wasser, dass sich der Sauerstoff desselben zu dem der Salpetersäure wie 1:5 verhält. Dieses Hydrat der Salpetersäure ist mithin den neutralen salpetersauren Salzen zu vergleichen, in welchen ebenfalls der Sauerstoff der Säure das 5 fache ist von dem der Basis, und es ergibt sich hieraus eine merk-

würdige Analogie dieses Salpetersäurehydrats mit dem Vitriolöl (Schwefelsäurehydrat) (vergl. S. 155.). Setzt man zu dieser ganz concentrirten Salpetersäure wenig Wasser und destillirt, so geht eine stärkere Säure über, als diejenige ist, welche in der Retorte sich befindet; der Siedpunkt erhöht sich, und es destillirt später, ungefähr bei 123° , eine schwächere Säure als Ganzes über, welche die zweite Verbindung der Salpetersäure mit Wasser ist, ein specif. Gew. von 1.42 hat, und in welcher sich der Sauerstoff der Säure zu dem des Wassers wie 1:1 verhält. Diese Säure entsteht auch, wenn man die ganz concentrirte Salpetersäure mit vielem Wasser verdünnt und destillirt; dann geht anfangs, bei wenig über 100° , eine schwache Säure über: der Siedpunkt steigt allmählig auf 123° , wo dann die Säure von 1.42 specif. Gew. als Ganzes überdestillirt. Eine Säure von 1.522 specif. Gew. destillirt daher bei 86° als Ganzes über; wird diese Säure mit *wenig* Wasser verdünnt, so destillirt zuerst eine Säure von nahe 1.522 specif. Gewicht über, später eine schwächere Säure von 1.42 specif. Gew.; wird sie mit *viel* Wasser verdünnt, so destillirt zuerst eine sehr wässrige Säure, zuletzt wiederum eine Säure von 1.42 specif. Gew. über. Durch Destillation kann man daher eine sehr verdünnte Salpetersäure nur bis auf 1.42 concentriren; destillirt man jedoch eine solche Säure mit einer gewissen Menge von Vitriolöl, so erhält man das erste Hydrat der Salpetersäure, d. h. eine Säure von 1.522 specif. Gew., indem die Schwefelsäure sich derjenigen Wassermenge der Salpetersäure bemächtigt, welche das erste Hydrat dieser Säure in das zweite verwandelt; setzt man jedoch zu viel Vitriolöl zu, so wird der Salpetersäure das Wasser gänzlich entzogen und sie damit gezwungen, sich in salpetrige Säure und Sauerstoffgas zu zersetzen. —

Die Salpetersäure hat einen schwachen Geruch, einen sehr sauren Geschmack, färbt Lacmus roth, wirkt sehr zer-

störend auf organische Stoffe und färbt stickstoffhaltige organische Stoffe gelb. Sie wirkt daher, innerlich genommen, zumal in etwas concentrirter Form, höchst giftig. Eine Säure von 1.522 specif. Gew. gefriert erst bei -54° zu einer buterartigen Masse; eine Säure von 1.3 specif. Gew. schon bei -19° ; eine Säure von 1.522 specif. Gew. erhitzt sich mit Schnee; eine Säure von 1.42 specif. Gew. bringt mit Schnee Kälte hervor, erhitzt sich aber mit Wasser. Sehr concentrirte Säure zieht aus der Luft Wasser an. Durch eine weissglühende Porzellanröhre geleitet, zersetzt sie sich in Sauerstoffgas und Stickgas; bei nur schwach glühender Röhre in Sauerstoffgas und salpetrige Säure. Sehr concentrirte Salpetersäure zersetzt sich auch durch Einwirkung des Sonnenlichts in Sauerstoffgas und salpetrige Säure, schwächere erst nach Zusatz von Vitriolöl, welches ihr einen Theil Wasser entzieht. Die meisten brennbaren Körper zersetzen die Salpetersäure, indem sie ihr einen Theil des Sauerstoffs, oder die ganze Sauerstoffmenge entziehen. Von dieser Zersetzung wird nachher die Rede seyn. — Die Salpetersäure ist häufig durch etwas Salzsäure (von Chlorkalium oder Chlornatrium des unreinen Salpeters herrührend), auch wohl durch Schwefelsäure verunreinigt. Man setzt, um sie rein zu erhalten, aufgelöstes salpetersaures Silberoxyd zu, welches die Salzsäure als Chlorsilber niederschlägt, und destillirt die reine Säure über.

Ans der Zersetzung der Salpetersäure unter bestimmten Umständen gehen nun die übrigen Verbindungen des Stickstoffs mit dem Sauerstoff hervor, nemlich die salpetrige Säure, die untersalpetrige Säure, das Stickoxydgas (Salpetergas), und das Stickoxydulgas (oxydirtes Stickgas), welches die geringste Menge von Sauerstoff enthält. — Die wichtigste dieser Verbindungen ist das Stickoxydgas, theils weil diese Verbindung unter allen am häufigsten entsteht, wenn die Salpetersäure veranlasst wird, einen Theil ihres Sauerstoffs an brennbare Körper abzutreten, theils weil aus dem Stickoxydgas nicht bloß die salpetrige und untersalpetrige

Säure, sondern auch das Stickoxydulgas leicht hervorgehen können.

Das *Stickoxyd*gas bildet sich, wenn man verschiedene brennbare Elemente, oder auch zusammengesetzte brennbare Körper, die, wie die organischen Verbindungen, schon etwas Sauerstoff enthalten, namentlich Phosphor, Schwefel, Kohle, verschiedene Metalle, Zucker, Stärkmehl u. s. f., auf Salpetersäure einwirken lässt. Bildet der Sauerstoff, welchen die Salpetersäure an das brennbare Element abgibt, mit diesem eine gasförmige Verbindung, so erhält man das Stickoxydgas mit dieser gemengt; so bei der Einwirkung der Kohle auf Salpetersäure, wobei kohlen-saures Gas neben Stickoxydgas gebildet wird. Soll das Stickoxydgas rein erhalten werden, so darf die Affinität des brennbaren Körpers zum Sauerstoff nicht zu gross seyn, weil sonst einem Theil der Salpetersäure der ganze Sauerstoffgehalt entzogen und daher Stickgas neben Stickoxydgas gebildet würde; dieses ist namentlich bei der Einwirkung des Phosphors auf Salpetersäure und überhaupt dann sehr oft der Fall, wenn der brennbare Körper zu heftig, bei erhöhter Temperatur, und auf eine concentrirte Salpetersäure einwirkt; auch darf der brennbare Körper das Wasser nicht zersetzen, weil sich sonst Wasserstoffgas dem Stickoxydgas beimengen könnte. Am besten bedient man sich zur Darstellung des Stickoxydgases solcher Metalle, welche, wie Kupfer, Quecksilber, Silber, zu dem Sauerstoff keine grosse Affinität haben, und lässt diese überdiess nur bei mässiger Wärme auf die Salpetersäure, die ziemlich mit Wasser verdünnt seyn muss, einwirken. Die Metalle werden den brennbaren nicht-metallischen Elementen aus dem Grunde vorgezogen, weil die Verwandtschaft ihrer durch den Sauerstoff der Salpetersäure gebildeten Oxyde zu der Salpetersäure, welche der Zersetzung entgeht, die Zersetzung des andern Theils der Salpetersäure in hohem Grade begünstigt. — Wenn man z. B. Kupfer auf Salpeter-

säure einwirken lässt, so zerfällt ein Theil der Säure in Sauerstoff, der sich mit dem Kupfer zu Kupferoxyd verbindet, und in Stickoxydgas, welches gasförmig entweicht; das gebildete Kupferoxyd aber verbindet sich mit unzersetzt gebliebener Salpetersäure zu einem Salz. Die Affinität des Kupferoxyds zu der Salpetersäure begünstigt die Bildung des Kupferoxyds selbst, mit welcher Bildung Entwicklung von Stickoxydgas gegeben ist. Bei der Einwirkung des Schwefels auf Salpetersäure findet nichts ähnliches statt, weil die Schwefelsäure keine Affinität zu der Salpetersäure hat; daher wird auch mit Wasser verdünnte Salpetersäure sehr langsam durch Schwefel zersetzt. —

Das Stickoxydgas wird aus gläsernen Gefässen entwickelt, und kann über Wasser aufgefangen werden, von welchem es in nicht bedeutender Menge verschluckt wird. Es ist ein farbloses Gas, von 1,0392 specif. Gew., *unterscheidet sich aber von allen Gasarten dadurch, dass es an der Luft rothe Dämpfe bildet*, indem es sich mit dem Sauerstoffgas der Luft zu salpetrigsaurem Dampf verbindet.

Das Stickoxydgas entsteht aus der Verbindung von 1 Maass Stickgas und 1 Maass Sauerstoffgas, wobei keine Condensation statt findet, indem 2 Maasse Stickoxydgas gebildet werden. Erhitzt man leicht oxydirbare Körper, wie Kalium, Zinn, Schwefelbaryum u. s. f. in demselben, so verbinden sich diese mit dem Sauerstoff desselben, und 1 Maass Stickoxydgas hinterlässt $\frac{1}{2}$ Maass Stickgas. — Eine Auflösung von schwefelsaurem oder salzsaurem Eisenoxydul in Wasser verschluckt eine grosse Menge Stickoxydgas und färbt sich dunkelbraun; diese Flüssigkeit verschluckt, mit atmosphärischer Luft geschüttelt, das Sauerstoffgas derselben, und lässt sich daher als eudiometrisches Mittel anwenden.

Die *salpetrige Säure* bildet sich, und zwar bei der gewöhnlichen Temperatur, dann, wann Salpetergas und Sauerstoffgas, beim völligen Ausschluss von Wasser und von Salzbasisen, mit einander in Berührung kommen; bei Gegenwart von Wasser oder Salzbasis bildet sich Salpetersäure. Man erhält namentlich diese Säure, wenn man 1 Maass Sauerstoffgas

und beinahe 2 Maasse Stickoxydgas, beide in völlig trockenem Zustand, zuerst durch eine mit Porzellanstücken gefüllte (um eine innige Mengung beider Gase zu bewirken), hierauf durch eine so stark als möglich (z. B. bis auf -20°) erkaltete, gekrümmte Röhre leitet, in welcher sich der gebildete salpetrigsaure Dampf zu einer tropfbaren Flüssigkeit verdichtet. — Man erhält diese Säure ferner, wenn man salpetersaures Bleioxyd erhitzt, wobei die Salpetersäure in salpetrige Säure, welche in der kaltgehaltenen Vorlage zu einer tropfbaren Flüssigkeit sich verdichtet, und in Sauerstoffgas sich zersetzt. Andere salpetersaure Salze lassen bei ähnlicher Behandlung entweder, wenn die Affinität der Säure zu der Basis eine sehr schwache ist, die Salpetersäure grösstentheils unzersetzt fahren, wie die salpetersaure Alaunerde, oder, wenn umgekehrt diese Affinität eine sehr grosse ist, so zersetzt sich die Salpetersäure zuletzt in Sauerstoffgas und Stickgas. — Die salpetrige Säure ist eine tropfbare Flüssigkeit von 1.42 specif. Gew., die bei sehr niedriger Temperatur (-20°) farblos ist, aber um so mehr sich färbt, je mehr sie erwärmt wird; sie kommt schon bei 26° ins Sieden und verwandelt sich in einen gelbrothen Dampf, der nur dann, wenn er mit andern Gasarten gemengt ist, durch Erkältung nicht zu einer Flüssigkeit verdichtet werden kann. Salpetrigsaure Salze gibt es nicht, denn so bald die salpetrige Säure mit Salzbasen in Berührung kommt, so zersetzt sie sich, indem sich untersalpetrigsaures und salpetersaures Salz bildet. — Daher lassen mehrere Chemiker, namentlich Berzelius, die salpetrige Säure nicht als eigenthümliche Säure gelten, weil sie den Haupt-Charakter einer selbstständigen Säure, mit Salzbasen eigenthümliche Salze zu bilden, nicht besitzt, vielmehr betrachten sie die salpetrige Säure als eine Verbindung von Salpetersäure und untersalpetriger Säure in bestimmten Verhältnissen. Die salpetrige Säure von Berzelius ist daher unsere untersalpetrige Säure, und unsere salpetrige Säure ist nach Berzelius eine aus Salpetersäure und seiner sal-

petrigen Säure (unserer untersalpetrigen Säure) bestehende Doppelsäure, die er salpetrige Salpetersäure nennt. Die rauchende Salpetersäure, welche man erhält, wenn Salpeter nur durch so viel Vitriolöl zersetzt wird, als zur Bildung von neutralem schwefelsaurem Kali erfordert wird, ist eine Verbindung von wasserhaltiger Salpetersäure mit dieser salpetrigen Salpetersäure; erwärmt man sie sehr vorsichtig in einer Retorte, und leitet die Dämpfe durch ein stark erkaltetes Rohr in eine gleichfalls mit einer kaltmachenden Mischung umgebene Vorlage, so erhält man, wie Mitscherlich gezeigt hat, zwei mit einander nicht mischbare Flüssigkeiten, von denen die leichtere, salpetrige Salpetersäure (unsere salpetrige Säure) ist, welche nur wenig von dem ersten Hydrat der Salpetersäure gelöst enthält, von welchem sie sich durch Destillation trennen lässt, die schwerere aber eine concentrirte Auflösung der salpetrigen Salpetersäure im ersten Hydrat der Salpetersäure.

Auch die *untersalpetrige Säure* bildet sich unmittelbar aus Stickoxydgas und Sauerstoffgas, nur muss eine viel grössere Menge von ersterem Gas mit Sauerstoffgas in Berührung gebracht werden. Aber selbst dann, wenn die innige Berührung beider Gase auf die vorhin angegebene Weise erleichtert wird, und wenn sogar ein Ueberschuss von Stickoxydgas (d. h. etwas mehr als 4 Maasse Stickoxydgas auf 1 M. Sauerstoffgas) mit Sauerstoffgas gemengt wird, lässt sich die Bildung der salpetrigen Säure nicht ganz vermeiden, so gross ist die Neigung des Stickoxydgases, mit Sauerstoffgas, auch unter den ungünstigsten Umständen, zu salpetriger Säure sich zu verbinden. Man könnte vermuthen, dass wenn ein noch grösserer Ueberschuss von Stickoxydgas mit Sauerstoffgas gemengt würde, eher eine von salpetriger Säure freie untersalpetrige Säure erhalten werden sollte; aber je mehr nicht condensirbares Gas, sey es nun Stickoxydgas oder Sauerstoffgas, dem untersalpetrigsauren oder salpetrigsauren Dampf beigemischt ist, desto mehr vergrössert sich die Schwierigkeit, diese Dämpfe, auch bei Anwendung einer sehr starken Kälte, zu einer tropfbaren Flüssigkeit zu ver-

dichten. — Die untersalpetrige Säure ist eine tropfbare Flüssigkeit, die blau gefärbt zu seyn scheint, denn so, wie sie auf die angezeigte Weise, gemengt mit salpetriger Säure, erhalten wird, ist sie dunkelgrün, und wenn man die flüchtigere untersalpetrige Säure durch gelinde Wärme entfernt, so bleibt gelbe salpetrige Säure zurück. — Salpetrige sowohl, als untersalpetrige Säure, lassen sich daher als tropfbare wasserfreie Flüssigkeiten darstellen, was bei der Salpetersäure nicht möglich ist.

Die untersalpetrige Säure verbindet sich als solche mit Salzbasen zu Salzen; daher kommt es, dass diese Säure bei Zersetzungen gebildet wird, welche theils die Salpetersäure, theils die salpetrige Säure, theils das Stickoxydgas unter Einwirkung von Salzbasen erleiden. So erhält man untersalpetrigsaures Bleioxyd, indem man im Wasser gelöstes salpetersaures Bleioxyd mit metallischem Blei kocht, wobei dieses durch die Salpetersäure oxydirt wird und sich auflöst, während die Salpetersäure in untersalpetrige Säure sich verwandelt; so erhält man ferner untersalpetrigsaures Salz mit salpetersaurem gemengt, wenn man salpetrige Säure mit Salzbasen zusammenbringt; so erhält man endlich untersalpetrigsaures Kali, wenn man Stickoxydgas sehr lange Zeit mit in Wasser gelöstem Kali in Berührung lässt, wobei das Stickoxydgas in Stickoxydulgas sich verwandelt. Mit Wasser in Berührung gebracht, zersetzt sich die untersalpetrige Säure sogleich in Salpetersäure und Stickoxydgas; man kann sie daher auch nicht direct mit Basen zu Salzen verbinden.

Das *Stickoxydulgas* bildet sich bei verschiedenen Zersetzungen, welche das Stickoxydgas durch Körper erleidet, die Sauerstoff aufzunehmen fähig sind, die aber nicht zu heftig einwirken, weil sonst aller Sauerstoff entzogen, und Stickgas übrig bleiben würde; so bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff, Schwefellebern, schwefligsauren Salzen u. s. f. auf Salpetergas; man erhält es ferner beim Auflösen

von Zink in verdünnter Salpetersäure, indem hier diejenige Menge der Salpetersäure, welche zersetzt wird, nicht, wie es gewöhnlich der Fall ist, zu Salpetergas, sondern zu Stickoxydulgas reducirt wird. Am leichtesten erhält man aber das Stickoxydulgas durch Erhitzen des salpetersauren Ammoniaks, welches dabei in Wasser und Stickoxydulgas zerfällt; die ganze Wasserstoffmenge des Ammoniaks nimmt von der Salpetersäure die zur Wasserbildung erforderliche Sauerstoffmenge auf; der Stickstoff der Salpetersäure, nebst dem Stickstoff des Ammoniaks, bildet dann mit der Sauerstoffmenge der Salpetersäure, welche nicht zur Bildung von Wasser verwandt wurde, Stickoxydulgas. — Das Stickoxydulgas ist ein farbloses, zu einer tropfbaren Flüssigkeit condensirbares Gas von 1.525 specif. Gew., welches nicht brennbar ist, *an der Luft sich nicht verändert*, von wässrigem schwefelsaurem oder salzsaurem Eisenoxydul nicht verschluckt wird, einige Zeit lang eingeathmet werden kann, und dabei bei verschiedenen Menschen die verschiedensten Wirkungen — höchste Fröhlichkeit, oder Schwäche bis zur Ohnmacht, ja sogar Raserei — oder auch gar keine besondere Wirkungen hervorbringt. Es wird, wie das Stickoxydgas, durch verschiedene brennende Körper, die darinn zum Theil fast so lebhaft wie im Sauerstoffgas brennen, zersetzt: sein Sauerstoff verbindet sich mit dem brennbaren Körper, und Stickgas bleibt zurück. Wird z. B. Schwefelbaryum in Stickoxydulgas erhitzt, so bleibt, indem der Sauerstoff des letzteren einen Theil des Schwefelbaryums zu schwefelsaurem Baryt oxydirt, von 1 Maass Stickoxydgas 1 Maass reines Stickgas zurück; 1 Maass Stickgas verbindet sich nemlich mit $\frac{1}{2}$ Maass Sauerstoffgas zu 1 Maass Stickoxydulgas.

Die Salpetersäure ist besonders dadurch, dass sie so gerne, wenigstens einen Theil ihres Sauerstoffs an brennbare Körper abtritt, eine sehr wichtige Säure. Bei weitem die

meisten brennbaren Elemente, die sich durch den Sauerstoff der Luft oder des Sauerstoffgases oxydiren lassen, können auch durch die Salpetersäure oxydirt werden, und das Silber, welches durch den Sauerstoff der Luft nicht oxydirt wird, lässt sich leicht durch Salpetersäure oxydiren, weil es in diesem Fall die Elasticität des Sauerstoffgases nicht zu überwinden hat. Die gewöhnlichste Zersetzung, welche die Salpetersäure in solchen Fällen erleidet, ist, wie ich schon bemerkt habe, die, dass sie sich in Stickoxydgas (Salpetergas) verwandelt, während der Sauerstoff, den sie abgibt, mit dem brennbaren Körper eine Verbindung eingeht, die, wenn sie die Natur einer Salzbasis hat, mit einem Theil unzersetzt gebliebener Salpetersäure sich verbindet; bisweilen, wenn die Einwirkung wenig heftig ist, bildet sich salpetrige Säure; in andern Fällen dagegen, wenn die Einwirkung sehr heftig ist, gibt ein Theil Salpetersäure seine ganze Sauerstoffmenge an den brennbaren Körper ab und verwandelt sich in Stickgas; selten bildet sich auch Stickoxydulgas (Zink). Da ferner die salpetersauren Salze sämmtlich durch Glühhitze zersetzt werden, wobei die Salpetersäure, sey es nun als Salpetersäure, oder als salpetrige Säure und Sauerstoffgas, oder als Stickgas und Sauerstoffgas verjagt wird, so erhält man durch die Salpetersäure nicht bloß ein Mittel, die brennbaren Elemente überhaupt zu oxydiren, sondern auch diese Oxyde in einem isolirten Zustand zu erhalten, vorausgesetzt, dass sie Glühhitze ertragen, ohne zersetzt zu werden. Daher wendet man die Salpetersäure so häufig zur Darstellung der Metalloxyde an, indem man die salpetersauren Salze dieser Oxyde glüht; daher spielt überhaupt die Salpetersäure eine so grosse Rolle in der Chemie der Metalle, weil durch diese Säure die Metalle am leichtesten in den oxydirten Zustand versetzt werden, in welchem sie allein in Säuren auflöslich sind. — Dass die reine Phosphorsäure gewöhnlich aus Phosphor dargestellt werde, den man durch Salpeter-

säure oxydirt, habe ich oben (S. 177.) erwähnt. Ist die Salpetersäure concentrirt, so ist die Einwirkung zu heftig; man bringt daher in eine tubulirte, mit einer Vorlage in Verbindung gebrachte Retorte, 1 Th. ganz concentrirte Salpetersäure, die man mit 4 Th. Wasser verdünnt und in einem Sandbad erwärmt: der Phosphor wird nach und nach durch den Tubulus in die Retorte geworfen. Es bildet sich Phosphorsäure, Salpetergas und etwas Salpetersäure destillirt mit Phosphordämpfen über, und wird von Zeit zu Zeit in die Retorte zurückgegossen. Sobald der Phosphor ganz in Säure verwandelt ist, dampft man die Flüssigkeit in einer Platinschaale zur Verjagung der Salpetersäure und des Wassers ab, und glüht den Rückstand darinn schwach.

Die Neigung der Salpetersäure, einen Theil ihres Sauerstoffs an den Wasserstoff der Wasserstoffsäuren abzutreten, um damit Wasser zu bilden, gibt auch ein bequemes Mittel an die Hand, die Radicale gewisser Wasserstoffsäuren aus ihrer Verbindung mit Wasserstoff zu isoliren, und dieselben zur Auflösung gewisser Körper zu benützen. Namentlich wird hierzu eine Mischung von Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure (Salzsäure) angewendet, welche, weil sie den sogenannten König der Metalle, das Gold, auflöst, was weder die Salpetersäure allein, noch die Salzsäure allein vermag, *Königswasser*, *Goldscheidewasser* genannt wird. Die wässrige Salzsäure und Salpetersäure nemlich zersetzen einander gegenseitig: der Wasserstoff der Salzsäure verbindet sich mit einem Theil Sauerstoff der Salpetersäure zu Wasser, welches in der Flüssigkeit bleibt, es bildet sich Chlor und salpetrige Säure. Daher nimmt die Flüssigkeit, wenn man die farblosen Säuren zusammenmischt, sogleich eine gelbe Farbe an, theils von dem Chlor, theils von der salpetrigen Säure, welche sie aufgelöst enthält; auch riecht sie nach Chlor und salpetriger Säure zugleich. Die Zersetzung geht jedoch nur so weit, bis die Flüssigkeit mit Chlor

gesättigt ist, und es entwickelt sich kein Chlorgas; erhitzt man sie aber, so entwickelt sich Chlorgas (neben Stickoxydgas) so lange, bis die eine der beiden Säuren gänzlich zersetzt ist. Ein Metall, welches, wie Gold und Platin, von Salzsäure oder Salpetersäure allein nicht aufgelöst wird, wirkt auf Königswasser, mit welchem es in Berührung kommt, auf ähnliche Weise ein, wie eine höhere Temperatur: es entzieht der Flüssigkeit das in ihr aufgelöste Chlor, und macht auf diese Weise immer wieder eine neue Entwicklung von Chlor möglich, und dieses geht, gerade wie wenn die Flüssigkeit erhitzt würde, so lange fort, bis eine der beiden Säuren zersetzt ist. — Eine Mischung von Salzsäure und salpetriger Säure besitzt nicht die Eigenschaften des Königswassers, löst Gold nicht auf; man darf daher aus dem Umstand, dass bei dem Erhitzen des Königswassers Chlorgas und Stickoxydgas sich entwickelt, nicht schliessen, dass die Salpetersäure durch den Wasserstoff der Salzsäure zu Stickoxydgas reducirt werde, denn sonst müsste auch durch eine Mischung von Salzsäure und salpetriger Säure, Chlor und Stickoxydgas, d. h. eine Art Königswasser entstehen; diese Entwicklung von Stickoxydgas rührt vielmehr von einer freiwilligen Zersetzung der salpetrigen Säure in sich entwickelndes Stickoxydgas und zurückbleibende Salpetersäure her. — Zur Darstellung des Königswassers nimmt man gewöhnlich 1 Theil Salpetersäure (Scheidewasser) auf 2 bis 3 Th. Salzsäure; bisweilen bereitet man es auch auf die Weise, dass man ein salpetersaures Salz (Salpeter) in Salzsäure, oder ein salzsaures Salz oder Chlormetall Kochsalz, Salmiak) in Salpetersäure auflöst; die freie Säure zersetzt dann einen Theil des Salzes und macht die andere Säure aus demselben frei. —

Von den übrigen Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs ist blos das Stickoxydgas wegen der grossen Rolle, die es bei der Bereitung der Schwefelsäure, dieser wichtigsten

aller Säuren, spielt, von einem bedeutenden praktischen Interesse. — Ich habe schon oben (S. 153. 154.) von einigen Methoden gesprochen, durch welche Schwefelsäure erhalten werden kann; von derjenigen, durch welche allein diese Säure ganz im Grossen erhalten wird, soll nun die Rede seyn. Sie beruht in Folgendem: Der Schwefel verbrennt, an der Luft erhitzt, zu schwefligsaurem Gas; kommt aber schwefligsaures Gas mit Stickoxydgas, Sauerstoffgas und Wasserdampf, d. h. mit *feuchtem* Stickoxydgas und Sauerstoffgas oder atmosphärischer Luft in Berührung, so wird das schwefligsaure Gas dadurch in Schwefelsäure verwandelt, dass das Stickoxydgas mit dem Sauerstoffgas der Luft zu salpetrigsaurem Dampf sich verbindet, welcher den aufgenommenen Sauerstoff an das schwefligsaure Gas abtritt, und dieses in Schwefelsäure verwandelt. Gegenwart von etwas Wasser ist hiebei durchaus erforderlich, denn trockenes schwefligsaures Gas und trockener salpetrigsaurer Dampf zeigen keine Einwirkung auf einander. Der salpetrigsaure Dampf wird, indem er Sauerstoff an das schwefligsaure Gas abtritt, wieder in Stickoxydgas verwandelt, welches von neuem mit dem Sauerstoff der Luft zu salpetrigsaurem Dampf sich verbindet, der den aufgenommenen Sauerstoff an eine neue Menge von schwefligsaurem Gas abtritt u. s. f. Das Stickoxydgas bewirkt also bloß dadurch die Verwandlung der schwefligen Säure in Schwefelsäure, dass durch seine Vermittlung eine schnelle Verbindung der schwefligen Säure mit dem Sauerstoff der Luft möglich gemacht wird, welche ohne dasselbe, wie oben (S. 53. Anm.) gezeigt wurde, nur äusserst langsam erfolgen würde; es nimmt den Sauerstoff aus der Luft auf, um denselben auf die schweflige Säure überzutragen, und hieraus folgt, dass ein Minimum von Stickoxydgas hinreichen würde, um jede beliebige Menge von schwefliger Säure in Schwefelsäure zu verwandeln, vorausgesetzt, dass es an dem hierzu erforderlichen Sauerstoffgas nicht fehlt, und dass das Stickoxyd-

gas nicht durch Verwandlung in Salpetersäure oder auf andere Weise verloren geht. Es ist eine auffallende Erscheinung, dass ein Körper, der, wie das Stickoxydgas, in so hohem Grade brennbar ist, dass er sich, wenn gleich nicht unter eigentlichen Verbrennungs-Erscheinungen, selbst bei der niedersten Temperatur mit dem Sauerstoff des Sauerstoffgases verbindet, dieses Sauerstoffs auf die angeführte Weise so gerne wieder sich entledigt.

Die so eben beschriebene Bildung von Schwefelsäure findet dann statt, wenn überschüssiges schwefligsaures Gas und Sauerstoffgas oder atmosphärische Luft mit Stickoxydgas gemengt wird; verschiedene Erscheinungen aber treten ein, wenn umgekehrt überschüssiges Stickoxydgas mit schwefligsaurem Gas und Sauerstoffgas in Berührung kommt: dann nemlich tritt die gebildete Schwefelsäure mit untersalpetriger Säure in chemische Verbindung, einen festen, krystallinischen, schneeartigen Körper bildend. *) Dieser Körper wird in Berührung mit Wasser in Schwefelsäure und in Salpetersäure zersetzt, welche sich im Wasser lösen, während Stickoxydgas entweicht (indem die untersalpetrige Säure in Salpetersäure und Stickoxydgas zerfällt). Daher kommt es nun, dass eine grosse Menge Stickoxydgas unnütz verschwendet wird, indem sehr viel durch Bildung von Salpetersäure verloren geht. Bei der Bereitung der Schwefelsäure ist es desswegen ein ganz wesentlicher Umstand, dass das schwefligsaure Gas und das Stickoxydgas in gehörigen Verhältnissen mit einander in Berührung kommen. — Ich will nun die Darstellung der Säure selbst im Allgemeinen beschreiben. Man nimmt auf 100 Theile Schwefel ungefähr 8 Th. Salpeter, verbrennt den Schwefel in atmosphärischer

*) Diese Krystalle stellen eine der salpetrigen Salpetersäure von Berzelius (unserer salpetrigen Säure oder untersalpetrigen Salpetersäure) ganz analoge Verbindung dar.

Luft, entweder, nachdem der Salpeter mit demselben vorher gemengt worden war, oder indem man den Salpeter in Schaa- len in den brennenden Schwefel hineingestellt hatte, und lässt das gebildete schwefligsaure Gas in einen grossen vier- kantigen Raum treten, der durchaus aus Bleiplatten zu- sammengefügt ist, in die sogenannte *Bleikammer*. Man wählt hierzu dieses Metall desswegen, weil es das einzige wohlfeilere Metall ist, welches von verdünnter Schwefel- säure nicht angegriffen wird. Der Boden der Bleikammer ist geneigt, und enthält so viel Wasser, dass dieses die er- höhte Seite des Bodens nicht bedeckt; dieses Wasser soll die gebildete Schwefelsäure aufnehmen. Ein kleiner Theil des durch das Brennen des Schwefels gebildeten schweflig- sauren Gases nimmt aus der Salpetersäure des Salpeters Sau- erstoff auf, sich damit in Schwefelsäure verwandelnd, die aber, da sie sich mit dem Kali des Salpeters zu schwefel- saurem Kali verbindet, für den Fabrikanten verloren geht, insofern dieser die Bildung von freier, nicht an eine Basis gebundener Säure beabsichtigt. Die Salpetersäure wird nun aber dadurch in Stickoxydgas verwandelt, das mit dem Sau- erstoff der Luft zu salpetrigsaurem Dampf sich verbindet, der dem schwefligsauren Gas beigemengt wird, und dasselbe, so bald Wasserdampf hinzu tritt, in Schwefelsäure verwan- delt. Sobald daher das Gemenge von schwefligsaurem Gas, salpetrigsaurem Dampf und atmosphärischer Luft, die bis jetzt nur wenig von ihrem Sauerstoffgehalt verloren hat, in die Bleikammer tritt, so lässt man Wasserdämpfe, die in einem Gefäss ausserhalb der Kammer, das mittelst einer en- gen Röhre mit der Kammer in Verbindung steht, entwickelt werden, mit einer gewissen Gewalt in die Kammer treten, wodurch sogleich ein inniges Gemenge der Gasarten bewirkt wird. Nun geht die Schwefelsäure-Bildung sogleich vor sich, und die gebildete Schwefelsäure wird von dem Wasser auf dem Boden der Kammer aufgenommen. Ist der ganze Appa-

Apparat verschlossen, so muss jetzt eine Oeffnung in demselben angebracht werden, denn durch die Condensation des schwefligsauren Gases und des Sauerstoffgases wird die Luft in der Bleikammer verdünnt, und die Wände derselben würden durch den Druck der äussern Luft zusammengedrückt werden. — Es gibt auch Vorrichtungen, bei welchen ein beständiger Luftzug in der Kammer, der regulirt werden kann, und ein ununterbrochenes Verbrennen des Schwefels statt findet, wobei dann die ihres Sauerstoffs beraubte Luft, mit etwas Stickoxydgas gemengt, beständig aus dem einen Ende der Kammer durch einen Schornstein ausströmt, während an dem entgegengesetzten Ende schwefligsaures Gas, salpetrigsaurer Dampf und Luft einströmen. Man kann auch mit Vortheil mehrere kleinere Kammern mit einander in Verbindung setzen, und die Gasarten von einer in die andere strömen lassen. — Die salpetrige Säure kann auch auf andere Weise erzeugt werden; man kann z. B. mehrere kleine, mit Salpeter und Schwefelsäure gefüllte Schalen in die Kammer stellen; die Schwefelsäure treibt aus dem Salpeter Salpetersäure aus, die durch einen kleinen Theil der durch das Verbrennen des Schwefels gebildeten schwefligen Säure zersetzt wird, wodurch salpetrige Säure gebildet wird; eben so kann man in einem Gefäss ausserhalb der Bleikammer Stickoxydgas aus Salpetersäure und organischen Substanzen, z. B. Zucker, Stärkmehl u. s. f. entwickeln, und in die Kammer strömen lassen. —

Die Schwefelsäure in der Bleikammer ist noch sehr mit Wasser verdünnt. Man concentrirt sie zuerst in bleiernen Pfannen, höchstens so weit, dass sie ein specif. Gew. von 1.75 erhält, weil, wenn man sie noch weiter concentriren wollte, sie durch das Blei zersetzt, und die Pfanne zerfressen werden würde. Zuletzt wird sie entweder in gläsernen oder Platin-Retorten concentrirt, bis sie ein specif. Gewicht von 1.85 erhalten hat, in welchem Zustand sie nicht weiter concentrirt wer-

den kann, indem sie dann als Ganzes überdestilliren würde. So kommt sie unter dem Namen *englisches Vitriolöl* in den Handel. — Diese Concentration beruht auf der relativ grossen Feuerbeständigkeit der Schwefelsäure; es geht daher anfangs blosses Wasser weg, und wenn auch schwefelsaure Dämpfe später mit den Wasserdämpfen sich entwickeln, so werden erstere, noch ehe sie in den Hals der Retorte gelangen, so stark abgekühlt, dass sie dem grössten Theil nach sich verdichten und in den Körper der Retorte zurückfallen.

Schwefelsäure, die ein specif. Gewicht von 1.85 hat, destillirt als Ganzes über, und man nimmt bisweilen eine solche Destillation, die nicht ohne Schwierigkeiten ist, in der Absicht vor, um die Schwefelsäure von fremdartigen Substanzen, wie schwefelsaures Bleioxyd, schwefelsaures Kali, schwefelsaurer Kalk u. s. f. zu befreien. —

3. Verbindungen des Stickstoffs mit dem Wasserstoff.

Ich habe die Umstände im Allgemeinen schon angegeben, unter welchen Ammoniak entsteht, dass namentlich bei der Fäulniss stickstoffhaltiger organischer Substanzen, z. B. des Urins, bei der Zersetzung solcher Substanzen, wie z. B. der thierischen Substanz der Knochen, durch höhere Temperatur, kohlen-saures Ammoniak gebildet wird. Dieses kohlen-saure Ammoniak wird jedoch sehr unrein erhalten, und man verwandelt es daher, gewöhnlich mittelst etwas umständlicher Processe, durch welche die Entfernung der fremden Substanzen zugleich bezweckt wird, in salzsaures Ammoniak (Salmiak), aus welchem erst das Ammoniak isolirt dargestellt wird. Diese Processe variiren nach Localitäten; einer von denen, welche am häufigsten in Anwendung kommen, besteht darinn, dass man das kohlen-saure Ammoniak zuerst dadurch, dass man es mit schwefelsaurem Kalk (Gyps) und Wasser in Berührung bringt, wobei die Be-

standtheile der beiden Salze sich gegenseitig austauschen, in schwefelsaures Ammoniak verwandelt, dieses hierauf durch Kochsalz zersetzt, wobei salzsaures Ammoniak und schwefelsaures Natron gebildet wird, von welchen Salzen das erstere, verflüchtigbare, von dem letzteren, feuerbeständigen durch Sublimation getrennt wird, nachdem man beide zuvor durch Krystallisation möglichst isolirt hatte. — Um nun aus dem Salmiak das Ammoniak darzustellen, wird nichts erfordert, als dass man denselben mit einer Basis erhitzt, die mit der Salzsäure eine dauerhafte, nicht leicht verflüchtigbare Verbindung bildet; denn da das Ammoniak so äusserst flüchtig ist, so lässt es sich aus seinen Verbindungen mit Säuren durch die meisten Salzbasen austreiben. Man wählt hierzu den wohlfeilen Kalk, dessen Verbindung mit Kohlensäure in der Natur so häufig vorkommt, und der diese Säure schon durch blosses Glühen verliert. Soll Ammoniakgas dargestellt werden, so erhitzt man ein Gemeng von 2 Theilen gebranntem Kalk und 1 Th. Salmiak in einer gläsernen Retorte, und fängt das Gas über Quecksilber auf, da es vom Wasser in grosser Menge verschluckt wird; es bildet sich hiebei, ausser dem Ammoniakgas, chlorwasserstoffsaurer Kalk, der sich bei erhöhter Temperatur in Wasser und Chlorcalcium zersetzt. — Das Ammoniakgas ist ein farbloses Gas von sehr stechendem, erweckendem Geruch, viel leichter als atmosphärische Luft, (von 0.5912 specif. Gew.), von scharfem, alkalischem Geschmack, und starker alkalischer Reaction auf Pflanzenfarben, durch starke Kälte schon allein, noch leichter bei verstärktem äusserem Druck, zu einer farblosen Flüssigkeit condensirbar, wenig brennbar, ungeachtet der grossen Menge von Wasserstoff, welche es enthält, das Verbrennen anderer Körper nicht unterhaltend. Wird vom Wasser in grosser Menge verschluckt, und bildet in Verbindung mit Wasser den sogenannten *Salmiakgeist*, *kaustischen* oder *ätzenden Salmiakgeist*.

In dieser Verbindung mit Wasser wird das Ammoniak gewöhnlich angewendet, und man stellt dieses wässrige Ammoniak (Salmiakgeist) auf die Weise dar, dass man 1 Th. Salmiak mit 1 Th. oder etwas mehr gebranntem Kalk erhitzt, welchen letzteren man zuerst mit Wasser gelöscht, (d. h. in ein Hydrat verwandelt) und dann mit noch mehr Wasser zu einem Brei angerührt hat. Die Zersetzung geht so leichter, als ohne Wasser von statten. Man bedient sich am besten einer grossen gusseisernen Retorte, welche man zuerst mit einer leeren Flasche, dann mit einigen andern, mit kaltem Wasser, oder besser mit Eis umgebenen Flaschen in Verbindung setzt, die reines Wasser enthalten, welches das entwickelte Ammoniakgas unter Wärmeentwicklung aufnimmt. — Da das Wasser, indem es durch Aufnahme von Ammoniakgas in Salmiakgeist verwandelt wird, sein Volumen bedeutend vermehrt, so dürfen die Flaschen nur bis auf etwa $\frac{2}{3}$ mit Wasser angefüllt werden. — Der Salmiakgeist ist eine farblose Flüssigkeit, die wie das Ammoniakgas riecht und schmeckt; er ist leichter als Wasser, und je mehr Ammoniakgas das Wasser aufgenommen hat, d. h. je stärker der Salmiakgeist ist, desto leichter ist er. Durch elektrische Funken, die man wiederholt durch Ammoniakgas (über Quecksilber) schlagen lässt, werden 2 Maasse dieses Gases in 3 M. Wasserstoffgas und 1 Maass Stickgas zersetzt; man findet daher das specifische Gewicht des Ammoniakgases, wenn man zu dem 3fachen specif. Gew. des Wasserstoffgases das einfache specif. Gewicht des Stickgases addirt, und von dieser Zahl die Hälfte nimmt. Dass die Zersetzung erfolgt sey, erkennt man daran, dass das Gas vom Wasser nicht mehr wie vor der Zersetzung verschluckt wird. Leitet man Ammoniakgas durch eine glühende Porzellanröhre, so zersetzt sich nur wenig davon in Wasserstoffgas und Stickgas: bringt man aber in die Röhre verschiedene Metalle, wie Eisen, Kupfer, Gold, Silber, Platin, so erfolgt die Zersetzung weit vollstän-

diger (Eisen bringt die grösste, Platin die geringste Wirkung hervor); die Metalle, wenigstens Eisen und Kupfer, nehmen etwas an Gewicht zu, werden sehr spröde und verändern ihre Farbe. — Welche Verbindung die Metalle hiebei eingehen, ob mit Wasserstoff oder mit Stickstoff, ist noch nicht sicher genug entschieden; ersteres ist mir wahrscheinlicher, weil das zersetzte Gas bei der Analyse weniger als 3 Maasse Wasserstoffgas auf 1 Maass Stickgas gibt. — Mit Sauerstoffgas gemengt, lässt sich das Ammoniakgas durch den elektrischen Funken entzünden; bei überschüssigem Sauerstoffgas bildet sich salpetersaures Ammoniak, neben Stickgas und Wasser. — Mit mehreren Metalloxyden zersetzt sich das Ammoniak in Wasser, Stickgas und Metall. — Anderer Zersetzungen des Ammoniaks durch Kohle, Chlor u. s. f. werde ich später erwähnen.

Das Ammoniak ist die einzige für sich darstellbare Verbindung des Wasserstoffs mit dem Stickstoff, und die eigentliche Darstellung des Ammoniaks beruht immer auf einer Zersetzung thierischer, stickstoffhaltiger Substanzen. Uebrigens bildet sich Ammoniak auch noch auf andere Weise, namentlich wenn sowohl Wasserstoffgas als Stickgas, oder nur eines dieser Gase, im *status nascens* mit einander in Berührung kommen; so bei der Oxydation mehrerer Metalle, namentlich des Zinns, durch Salpetersäure, wobei sowohl die Säure, als das Wasser der Säure das Metall oxydiren, und der aus der Säure frei werdende Stickstoff mit dem aus dem Wasser frei werdenden Wasserstoff zu Ammoniak zusammentreten, dessen Bildung noch überdiess durch die Gegenwart überschüssiger Salpetersäure, mit welcher sich dasselbe verbinden kann und wirklich verbindet, begünstigt zu werden scheint u. s. f. Ja es ist nicht einmal ein *status nascens* durchaus erforderlich: denn wenn man ein Gemeng von überschüssigem Wasserstoffgas, Sauerstoffgas und Stickgas verbrennen lässt, bildet sich salpetersaures Ammoniak, wobei die Verwandtschaft des Ammoniaks zu der Salpetersäure den mangelnden *status nascens* gleichsam ersetzt. — Was die

übrigen, für sich nicht darstellbaren Verbindungen des Wasserstoffs mit dem Stickstoff betrifft, so werde ich später darauf zurückkommen, und beschränke mich hier auf die oben gegebenen Andeutungen, durch welche eine Analogie des Ammoniaks mit den oxydirten Basen nachgewiesen werden sollte.

4. *Verbindungen des Stickstoffs mit Chlor und Jod.*

Stickgas verbindet sich weder mit Chlorgas, noch mit wässrigem Chlor, noch mit Jod. Lässt man dagegen Chlor auf ein in Wasser gelöstes Ammoniaksalz einwirken, dessen Säure durch Chlorwasserstoffsäure nicht ausgetrieben wird, so zersetzt ein Theil Chlor einen Theil des mit dieser Säure verbundenen Ammoniaks, und bildet mit dem Wasserstoff des Ammoniaks Salzsäure, die wirklich, nebst der Säure des zersetzten Ammoniaksalzes, frei wird, während ein anderer Theil Chlor mit dem Stickstoff, der aus dem zersetzten Ammoniak frei wird, den Chlorstickstoff bildet, einen wachsgelben, ölartigen Körper, von 1.653 specif. Gew., der daher in der Salzauflösung zu Boden sinkt. In diesem Körper sind das Chlor und der Stickstoff in so loser Verbindung, dass diese durch sehr verschiedene Veranlassungen eine Zersetzung erleidet, welche, da der Stickstoff plötzlich Gasform annimmt, oft unter äusserst gewaltsamen Explosionen erfolgt. Auf eine ganz gefahrlose Weise stellt man diese Verbindung dar, wenn man eine mit Chlorgas, dem jedoch keine atmosphärische Luft beigemischt seyn darf, gefüllte Flasche, die 1 bis 2 Schoppen Wasser fasst, über eine nicht ganz gesättigte Auflösung von salzsaurem Ammoniak (oder auch von schwefelsaurem, phosphorsaurem, salpetersaurem, oxalsaurem Ammoniak u. s. f.) bringt, wobei das Gas verschluckt wird, und der Chlorstickstoff zuerst als eine ölartige Haut auf der Oberfläche erscheint, bis endlich diese zu Kügelchen sich vereinigt, die dann in der Flüssigkeit zu

Boden sinken. — Wirkt Chlor auf *freies* Ammoniak ein, dieses mag nun gasförmig oder in Wasser gelöst seyn, so tritt es seiner ganzen Menge nach mit dem Wasserstoff des Ammoniaks zu Salzsäure zusammen, die mit unzersetztem Ammoniak zu salzsaurem Ammoniak sich verbindet, während der Stickstoff des zersetzten Ammoniaks als Stickgas frei wird. Sind beide, Chlor und Ammoniak, gasförmig, so ist die Zersetzung von einer lebhaften Verbrennungserscheinung begleitet, und selbst, wenn auf concentrirtes wässriges Ammoniak Chlorgas einwirkt, stellt sich eine im Dunklen bemerkbare Lichtentwicklung ein. Die Bildung des Chlorstickstoffs beginnt, wenn Chlor auf wässriges Ammoniak einwirkt, erst dann, wenn kein freies Ammoniak mehr vorhanden ist, sondern theils zur Bildung von Salzsäure, theils zur Sättigung dieser Säure aufgegangen ist. — Die Zersetzung des Chlorstickstoffs, d. h. die Trennung des Chlors von dem Stickstoff erfolgt theils bei erhöhter Temperatur (es wird nicht einmal Siedhitze des Wassers erfordert), theils wenn der Chlorstickstoff mit Körpern in Berührung kommt, die sich mit dem Chlor desselben verbinden; die heftigste Verpuffung bringt Phosphor hervor, selbst wenn er auf den unter der Salzauflösung befindlichen Chlorstickstoff einwirkt. — Da in dem Chlorstickstoff der Stickstoff in tropfbar-flüssiger Verbindung sich befindet, so ist er in diesem Zustand sehr geneigt, je nach Umständen, sich mit Wasserstoff zu Ammoniak, oder mit Sauerstoff zu Salpetersäure zu verbinden. Leitet man z. B. Schwefelwasserstoffgas durch Wasser, welches über Chlorstickstoff sich befindet, so wird, unter Ausscheidung von Schwefel, das Chlor in Salzsäure, und der Stickstoff in Ammoniak verwandelt: es bildet sich salzsaures Ammoniak (Chlorammonium) und freie Salzsäure. — In Berührung mit blossen Wasser zersetzt sich der Chlorstickstoff theilweise in Salzsäure und Salpetersäure. Silberoxyd, Blei-

oxyd, Kupferoxyd u. s. f. entwickeln Stickgas, zugleich bildet sich salpetersaures Metalloxyd und Chlormetall.

Mit *Jod* bildet der Stickstoff eine ähnliche, feste Verbindung, die bei dem geringsten Stoss, beim Erhitzen, oft von selbst beim Trocknen, mit heftigem Knall in Stickgas und Jod sich zersetzt; in feuchtem Zustand verpufft sie nur bei starkem Stoss. — Der Jodstickstoff ist ein bräunlich-schwarzes Pulver. Man erhält ihn schon beim blossen Uebergiessen von gepulvertem Jod mit Ammoniak, worauf nach einiger Zeit filtrirt wird; besser aber, indem man Alkohol mit Jod sättigt, und in die filtrirte Flüssigkeit einen grossen Ueberschuss von Ammoniak giesst, oder indem man z. B. 1 Gran Jod mit Königswasser zusammenbringt, in welchem es sich bei gelindem Erwärmen als Chlorjod auflöst, die Flüssigkeit von dem überschüssigen Jod abgiesst und nun mit Ammoniak sättigt, wobei der Jodstickstoff als ein schwarzbraunes Pulver zu Boden fällt. In letzterem Fall scheint sich blos Chlorwasserstoff (Salzsäure) und Jodstickstoff (durch Zersetzung des Ammoniaks) zu bilden. — Merkwürdig ist es, dass der aus einer Auflösung des Jods in Alkohol durch Ammoniak niedergeschlagene Jodstickstoff weit weniger heftig detonirt, als der auf andere Weise dargestellte.

Eine Verbindung des Stickstoffs mit *Brom* ist noch nicht dargestellt.

5. Die Verbindung des Stickstoffs mit dem *Kohlenstoff*, das *Cyan*, bildet sich, wie bereits bemerkt wurde, dann, wenn Kohlenstoff und Stickstoff enthaltende organische Verbindungen auf stärkere oxydirte Salzbasen, namentlich Alkalien, bei höherer Temperatur einwirken; das Metall der letztern tritt dann mit dem Cyan zu einer den Chlormetallen u. s. f. analogen Verbindung zusammen. — Ich will zuerst den Zusammenhang aller Processe entwickeln, durch welche das Cyan selbst in isolirtem Zustand, seine Verbindung mit Wasserstoff zu Cyanwasserstoffsäure (Blausäure), und seine Ver-

bindungen mit Sauerstoff zu Sauerstoffsäuren erhalten werden können.

Wenn man Kali, gleichgültig ob reines oder kohlen-saures, (denn die Kohlensäure entweicht, ohne irgend einen Einfluss auf den Process auszuüben) mit thierischen Substanzen, z. B. getrocknetem Blut, Horn, Fleisch u. s. f. glüht, bis keine flatternde Flamme mehr zum Vorschein kommt, so enthält die rückständige Masse Cyankalium, aber in einem sehr unreinen Zustand, zumal wenn man, wie dieses gewöhnlich der Fall ist, Pottasche, d. h. ein sehr unreines kohlen-saures Kali angewendet hatte; namentlich ist dann das Cyankalium mit kohlen-saurem, schwefelsaurem und phosphorsaurem Kali, mit Schwefelkalium und Chlorkalium verunreinigt, weil die Pottasche schwefelsaures und salzsaures Kali als Verunreinigung, und die thierische Substanz phosphorsaure Salze enthält, und ein Theil des schwefelsauren Kalis durch die Kohle in Schwefelkalium verwandelt wird. Diese Masse wird mit Wasser ausgezogen, wobei das Cyankalium, als blausaures Kali, nebst den verschiedenen andern Salzen im Wasser sich löst. Die so erhaltene Auflösung wird *Blutlauge* genannt, weil man zu ihrer Darstellung häufig getrocknetes Blut anwendet. Man sucht daher vor Allem, um die fremden Salze zu entfernen, die Blausäure mit einer solchen Basis zu verbinden, mit welcher nur sie, nicht aber die Säuren der fremden Salze, eine im Wasser oder in Säuren unauflösliche Verbindung eingeht. Hierzu werden am besten die beiden Oxyde des Eisens, das Eisenoxydul und Eisenoxyd benützt, welche mit der Blausäure eine im Wasser unauflösliche, und selbst durch verdünnte kalte Säuren nicht zersetzbare Doppelverbindung, das blausaure Eisenoxydoxydul (Berlinerblau) bilden. Diese Oxyde werden in Verbindung mit Schwefelsäure angewendet; man versetzt nemlich die Blutlauge mit einer Auflösung von käuflichem (kupferfreiem) Eisenvitriol, welcher ein aus schwe-

felsaurem Eisenoxydul und schwefelsaurem Eisenoxyd bestehendes Doppelsalz ist. Die Cyanwasserstoffsäure des cyanwasserstoffsäuren Kalis bildet mit dem Eisenoxydul und Eisenoxyd des Eisenvitriols eine unauflösliche Verbindung, während das Kali mit der Schwefelsäure zu einem im Wasser auflöslichen Salz sich vereinigt; zugleich aber zersetzt sich das kohlen-saure Kali und das Schwefelkalium der Blut-lauge mit einem entsprechenden Theil Eisenvitriols, es bildet sich unauflösliches kohlen-saures Eisenoxydul und Eisenoxydhydrat *), nebst unauflöslichem Schwefeleisen. Der Niederschlag hat daher keine blaue, sondern eine schmutzige-braune Farbe, und wird erst durch Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure, welche das kohlen-saure Eisenoxydul, das Eisenoxydhydrat und das Schwefeleisen zersetzt und auflöst, blau. Auf diese Weise erhält man also eine Verbindung von blausaurem Eisenoxydul mit blausaurem Eisenoxyd, oder, insofern die Existenz wasser-stoffsaurer Salze nicht zugegeben wird, eine Verbindung von Eisencyanür mit Eisencyanid und Wasser. **) Diese Ver-

*) Das Eisenoxyd des Eisenvitriols ist nemlich nicht fähig, sich mit Kohlensäure zu verbinden, es wird daher durch das kohlen-saure Kali als Eisenoxydhydrat niedergeschlagen, während die Kohlensäure entweicht. Das kohlen-saure Eisenoxydul selbst wird übrigens in feuchtem Zustand an der Luft ebenfalls in entweichende Kohlensäure und in Eisenoxydhydrat zersetzt.

**) Das reine blausaure Eisenoxydoxydul wird bisweilen auch *Pariserblau* genannt, während man mit dem Namen *Berlinerblau* ein Gemeng dieser Verbindung mit Alaunerde bezeichnet. Dieses *gemeine Berlinerblau* wird dargestellt, indem man Blutlauge durch eine wässrige Lösung eines Gemenges von 1 Th. Eisenvitriol und 2 bis 4 Th. Alaun (schwefelsaures Alaunerde-Kali) fällt. Statt dass, ohne Zusatz von Alaun, kohlen-saures Eisenoxydul und Eisenoxydhydrat durch das kohlen-saure Kali der Blutlauge niedergeschlagen werden, welche die blaue Farbe des Berlinerblaus nicht zum Vorschein

bindung würde beim Erhitzen kein reines Cyan geben, indem die Bestandtheile des Cyans und des Wassers sich gegenseitig zersetzen und sehr mannigfaltige Producte liefern würden; man sucht daher das Cyan des Berlinerblaus mit einem Metall in Verbindung zu bringen, welches dasselbe bei erhöhter Temperatur unzersetzt fahren lässt, wie dieses bei dem Cyanquecksilber wirklich der Fall ist. Man kocht zu diesem Ende Berlinerblau mit Quecksilberoxyd und Wasser; das Quecksilberoxyd entzieht den Oxyden des Eisens die Blausäure, es bildet sich blausaures Quecksilberoxyd, welches beim Abdampfen und Krystallisiren Cyanquecksilber gibt. Wird dieses Cyanquecksilber in völlig trockenem Zustand erhitzt, so zersetzt es sich in Cyangas und metallisches Quecksilber, wobei jedoch zu bemerken ist, dass je höher die Temperatur ist, bei welcher diese Zersetzung bewerkstelligt wird, eine um so grössere Menge von Cyangas in Stickgas

kommen lassen, wird, indem sich das Kali mit der Schwefelsäure der schwefelsauren Alaunerde des Alauns verbindet, weisse Alaunerde niedergeschlagen, welche die Farbe des Berlinerblaus bloß heller macht. Der Alaun vertritt daher gewissermassen die Stelle der Säure bei der Bereitung des reinen Pariserblaus, indem er, wie diese, eine Beimengung von kohlenstoffsaurem Eisenoxydul und Eisenoxydhydrat zu der blauen Verbindung verhindert. Aber auch hier wird, des Zusatzes von Alaun ungeachtet, durch das Schwefelkalkium der Blutlauge, Schwefeleisen aus dem Eisenvitriol gefällt, welches durch seine schwarze Farbe die hellblaue Farbe des Berlinerblaus verdirbt. Dieses Schwefeleisen lässt sich jedoch leicht durch wiederholtes Auswaschen mit kaltem lufthaltigem Wasser entfernen, indem es allmählich durch den Sauerstoff der dem Wasser beigemengten Luft zu schwefelsaurem Eisenoxydul oxydirt, und auf diese Weise in Wasser auflöslich gemacht und weggewaschen wird. — Dieses gemeine Berlinerblau lässt sich übrigens durch Digestion mit verdünnter Salzsäure, welche die beigemengte Alaunerde auflöst, in reines Berlinerblau (Pariserblau) verwandeln.

und zurückbleibende stickstoffhaltige Kohle zersetzt wird: *feuchtes* Cyanquecksilber zersetzt sich in Kohlensäure, Ammoniak, Blausäure und Quecksilber.

Das Cyangas ist ein farbloses, durchdringend riechendes, brennbares Gas, von 2.346 specif. Gewicht, welches sehr leicht, schon durch eine Temperatur von -18° , oder durch verstärkten Druck zu einer tropfbaren, farblosen, sehr dünnflüssigen Flüssigkeit, von 0.9 specif. Gewicht, zusammengedrückt werden kann. Hindurchschlagende elektrische Funken verwandeln das Cyangas, unter Abscheidung von Kohle, in Stickgas von unverändertem Umfang. Durch Verbrennen an der Luft wird es in kohlen-saures Gas und Stickgas verwandelt. Ueber weissglühendes Eisen geleitet, zersetzt es sich in Stickgas und in Kohle, die theils mit dem Eisen sich verbindet und es spröde macht, theils dasselbe bedeckt. Ueber glühendes Kupferoxyd geleitet, verwandelt sich 1 Maass Cyangas in 2 Maasse kohlen-saures Gas auf 1 Maass Stickgas.

Das Cyangas verbindet sich direct mit dem Wasserstoffgas nicht. Diese Verbindung lässt sich aber sehr leicht auf andere Weise hervorbringen. Die Auflösungen der Cyanmetalle in Wasser kann man als cyanwasserstoffsäure (blausäure) Salze betrachten; jedenfalls werden die Cyanmetalle durch gewisse Säuren in Cyanwasserstoffsäure und in eine Verbindung von Metalloxyd mit der zugesetzten Säure, oder von Metall mit dem Radical der zugesetzten Säure zersetzt, und auf diese Weise lässt sich namentlich aus Cyanquecksilber Blausäure darstellen.

In dieser Beziehung ist es aber sehr bemerkenswerth, dass das Cyanquecksilber durch keine einzige wasserhaltige *Sauerstoffsäure*, selbst nicht einmal durch erhitzte Salpetersäure zersetzbar ist, während es so leicht durch die *Wasserstoffsäuren*, namentlich durch Salzsäure, Jodwasserstoffsäure und Hydrothionsäure, in Blausäure und Chlor-Jod- oder Schwefel-Quecksilber zersetzt wird. — Dieser Umstand

ist der Ansicht sehr günstig, dass das Cyanquecksilber *als solches*, nicht als blausaures Quecksilberoxyd, im Wasser sich löse; denn wäre letzteres der Fall, so sollte man denken, dass die flüchtige Blausäure leicht auch durch Sauerstoffsäuren aus ihrer Verbindung mit Quecksilberoxyd sollte ausgetrieben werden können, während es sehr begreiflich ist, dass, wenn das Cyanquecksilber als solches im Wasser sich löst, nur allein Wasserstoffsäuren, die bloß ihre Bestandtheile gegen die des Cyanquecksilbers austauschen dürfen, ohne dass das mit einer so schwachen Affinität zum Sauerstoff begabte Quecksilber nöthig hat, sich durch den Sauerstoff des Wassers zu oxydiren, das Cyanquecksilber zu zersetzen vermögen. Man begreift dann wohl, wie es kommt, dass Verbindungen des Cyans mit leicht oxydirbaren Metallen allerdings auch durch Sauerstoffsäuren zersetzt werden, wie z. B. das mit Cyaneisen verbundene Cyankalium. — Man erhält ferner aus Cyanquecksilber Blausäure, wenn man in Wasser gelöstes Cyanquecksilber mit Eisenfeile (metallischem Eisen) und zugleich mit Schwefelsäure versetzt und destillirt, wobei man sich vorstellen kann, dass das durch Wasserzersetzung gebildete Eisenoxydul mit der Schwefelsäure sich verbinde, während der Wasserstoff des Wassers das Cyanquecksilber in Blausäure und metallisches Quecksilber zersetzt.

Aus dem Cyanquecksilber lässt sich die Blausäure auf die so eben angeführte Weise darstellen. Gewöhnlich bedient man sich aber hierzu der Wasserstoffsäuren, entweder der Salzsäure oder des Schwefelwasserstoffs (Hydrothionsäure). a) Man erhitzt gelinde in einer Retorte Cyanquecksilber mit wässriger Salzsäure, und lässt den sich entwickelnden blausauren Dampf durch eine Röhre gehen, welche gegen die Retorte zu mit Marmorstücken (kohlensaurem Kalk), ihrem übrigen Theil nach ($\frac{2}{3}$ von der ganzen Länge der Röhre) mit Chlorcalcium gefüllt ist. Die Röhre führt in eine mit Eis umgebene Vorlage. Der Kalk des kohlensauren Kalks soll sich mit der zugleich mit dem blausauren Dampf überdestillirenden Salzsäure verbinden und diese zurückhalten;

das Chlorcalcium aber den beigemengten Wasserdampf aufnehmen. — Indem die mit der Blausäure zugleich überdestillirende Salzsäure mit dem Kalk des kohlensauren Kalks sich verbindet, entwickelt sie aus demselben kohlensaures Gas, welches sich dem blausauren Dampf beimengt und die Verdichtung desselben zu tropfbar-flüssiger Blausäure in hohem Grade erschwert; man nimmt daher weniger Salzsäure, als zu der Zersetzung des Cyanquecksilbers erfordert wird, um das Ueberdestilliren freier Salzsäure möglichst zu verhindern. — b) Man leitet langsam sich entwickelndes Schwefelwasserstoffgas durch eine mit gepulvertem Cyanquecksilber gefüllte Röhre, die mit einer stark erkalteten Vorlage verbunden ist; es bildet sich Blausäure und Schwefelquecksilber. Man unterbricht den Process, sobald unzersetztes Schwefelwasserstoffgas übergeht, was sich an dem Geruch erkennen lässt; der letzte Theil der Röhre kann auch, um eine Verunreinigung mit Schwefelwasserstoff zu vermeiden, kohlensaures Bleioxyd enthalten, welches denselben in Wasser und Schwefelblei zersetzt.

Durch diese beiden Methoden erhält man tropfbar-flüssige *wasserfreie* Blausäure, welche mit dem zu einer tropfbaren Flüssigkeit verdichteten salzsauren Gas zu vergleichen ist. Man kann übrigens diese wasserfreie Säure auch aus wässriger Blausäure darstellen, indem man z. B. die wässrige Säure, wie man sie aus einer Auflösung von Cyanquecksilber in Wasser, Schwefelsäure und metallischem Eisen durch Destillation erhält, in der Kälte mit gepulvertem Chlorcalcium versetzt und damit schüttelt; das Chlorcalcium verbindet sich mit dem Wasser der Säure zu einer Flüssigkeit, über welcher die wasserfreie Blausäure als eigene Schicht sich befindet, welche abgegossen werden kann, und die so oft mit frischem Chlorcalcium zusammengebracht wird, als dieses noch feucht wird. — Die Blausäure ist in ihrem wasserfreien Zustand eine wasserhelle Flüssigkeit, leichter als Wasser (von 0.7 specif. Gewicht), äusserst flüchtig, (siedet schon bei $+26.5^{\circ}$), gefriert bei -15° zu einer kry-

stallinisch - faserigen Masse, hat einen starken Geruch nach bitteren Mandeln, einen eigenthümlichen, bitteren, scharfen Geschmack, und tödtet schon in sehr kleiner Menge. Sie röthet blaues Lacmus, die Farbe verschwindet aber mit dem Verdampfen der Säure. Diese wasserfreie Blausäure zersetzt sich, auch wenn Luft und Licht vollkommen abgehalten werden, sehr bald; sie wird dick und dunkelbraun, es bildet sich dabei blausaures Ammoniak, und die dunkelbraune Substanz, welche sich ausscheidet, ist eine stickstoffhaltige Kohle. Diese Zersetzung, die bei wasserfreier Blausäure bisweilen schon nach einer Stunde, oft aber erst nach mehreren Tagen, ja sogar Monaten, eintritt, erfolgt auch bei einer mit Wasser oder Weingeist verdünnten Blausäure, aber um so weniger leicht, je mehr Wasser oder Weingeist beigemischt ist; Weingeist schützt sie besser als Wasser gegen Zersetzung. Gegenwart eines Alkalis scheint die Zersetzung in hohem Grade zu beschleunigen, welche offenbar durch die Zusammengesetztheit des Radicals der Blausäure bedingt ist, ungeachtet diese Zusammengesetztheit nicht die einzige Ursache der leichten Zersetzbarkeit seyn kann, wie wir später sehen werden. Von denjenigen Verhältnissen der Blausäure, welche Aufschluss über ihre Zusammensetzung geben, führe ich hier nur einige der wichtigsten an. a) Phosphor lässt sich in blausaurem Dampf unverändert verflüchtigen. Da der Phosphor so begierig mit Sauerstoff sich verbindet, so wird durch dieses Verhalten die Abwesenheit des Sauerstoffs in der Blausäure erwiesen. b) Leitet man blausauren Dampf durch eine, feinen Eisendraht enthaltende, glühende Porzellanröhre, so erhält man ein Gemeng von gleichen Maassen Stickgas und Wasserstoffgas; das Eisen ist durch Verbindung mit Kohle spröde geworden, und auch mit Kohle mechanisch überzogen. Würde die Blausäure Sauerstoff enthalten, so müsste dieser bei dem Eisen zu suchen seyn; aber dieses entwickelt (wenn man die mit demselben ver-

bundene Kohle in Rechnung bringt) mit Säuren ebenso viel Wasserstoffgas, wie metallisches Eisen, und kann daher keinen Sauerstoff aus der Blausäure aufgenommen haben. c) Leitet man blausauren Dampf durch eine mit Kupferoxyd gefüllte, glühende Porzellanröhre, so verbindet sich der Wasserstoff und Kohlenstoff der Säure mit dem Sauerstoff des Oxyds zu Wasser und Kohlensäure, und man erhält, gerade wie bei der ähnlichen Zersetzung des Cyans, 2 Maasse kohlenreiches Gas auf 1 Maass Stickgas. — Aus n°. b. erfährt man die relative Menge des Stickstoffs und Wasserstoffs, aus n°. c. die des Stickstoffs und Kohlenstoffs, und aus n°. a. und b. erhellt die Abwesenheit des Sauerstoffs in der Blausäure. d) Kalium in blausaurem Dampf erhitzt, verwandelt sich in Cyankalium unter Abscheidung von Wasserstoffgas. e) Blausäure verwandelt sich mit Quecksilberoxyd in Wasser und Cyanquecksilber.

Ich habe nun gezeigt, wie aus der Blutlauge Berlinerblau, aus diesem Cyanquecksilber, aus Cyanquecksilber Cyan und Blausäure erhalten werden kann. Bevor ich die weiteren Verbindungen des Cyans betrachte, will ich zeigen, wie man durch eine Modification der angegebenen Prozesse dieselben Verbindungen auf einem andern Weg erhalten kann. — Durch Glühen von stickstoffhaltigen organischen Substanzen mit kohlenreichem Kali erhält man, wie schon bemerkt wurde, Cyankalium, gemengt mit verschiedenen andern Salzen, zumal wenn das kohlenreiche Kali unrein war. Die Auflösung des Cyankaliums in Wasser zersetzt sich schon beim Abdampfen, durch die Elemente des Wassers, welches zugleich zersetzt wird, in Kohlensäure, Ammoniak und Kali. Das so leicht zersetzbare Cyankalium erhält aber durch seine Verbindung mit andern Cyanmetallen einen weit festeren Bestand; glüht man daher solche stickstoffhaltige organische Substanzen mit kohlenreichem Kali in Gefäßen von Eisen, oder setzt man, was noch besser ist, metallisches

lisches Eisen (Eisenfeile) zu, so erhält man eine Verbindung von Cyankalium mit Cyaneisen, die in Verbindung mit Wasser in citrongelben, bei der gewöhnlichen Temperatur luftbeständigen Krystallen anschießt, welche im Handel unter dem Namen: *Blutlaugensalz*, *blausaures Eisenkali* vorkommen. Aus diesem Salz lässt sich Blausäure, Berlinerblau und Cyanquecksilber darstellen. Destillirt man nemlich Cyaneisenkalium mit verdünnter Schwefelsäure, so wird blos das Cyankalium, nicht das Cyaneisen zersetzt, es bildet sich schwefelsaures Kali und wässrige Blausäure, welche überdestillirt, während unzersetztes Cyaneisen zurückbleibt. Aus dieser wässrigen Blausäure kann man durch Schütteln mit Chlorcalcium wasserfreie Säure, so wie durch Sättigung der Säure mit Quecksilberoxyd, Abdampfen und Krystallisiren, Cyanquecksilber darstellen. Wird die Auflösung eines Eisenoxydsalzes, z. B. salzsaures Eisenoxyd, mit einer Auflösung des Cyaneisenkaliums versetzt, so fällt Berlinerblau nieder, indem das Cyankalium mit dem salzsauren Eisenoxyd (Eisenchlorid) in Eisencyanid und Chlorkalium sich zersetzt, dieses Eisencyanid aber mit dem Eisencyanür des Cyaneisenkaliums zu Berlinerblau sich verbindet u. s. w.

Die übrigen Verbindungen des Cyans gehen nun aus dem Cyan selbst, und den bereits angeführten Verbindungen desselben hervor. Ich betrachte zuerst die Verbindung des Cyans mit *Sauerstoff*.

Da das Cyan, wie schon aus dem bisher Gesagten sich ergibt, eine grosse Analogie mit dem Chlor hat, so lässt sich erwarten, dass es auch mit Sauerstoff werde verbunden werden können durch Prozesse, welche denen ähnlich sind, durch welche das Chlor mit dem Sauerstoff verbunden werden kann. In dieser Beziehung ist zu bemerken, dass während das Chlor mit dem Wasserstoff eine innigere, stabilere Verbindung eingeht, als mit dem Sauerstoff, der umgekehrte Fall bei dem Cyan statt findet, dessen sauerstoffsäure Sal-

ze, wenigstens bei Abwesenheit von Wasser, der zersetzenden Einwirkung der Hitze in hohem Grade widerstehen, in welcher Hinsicht also das Cyan mehr dem Schwefel, als dem Chlor analog erscheint. Wirklich bildet sich auch, wenn man Cyangas in ein in Wasser gelöstes Alkali leitet, Cyanmetall und cyansaures Alkali; nur entstehen noch ausserdem andere Producte, namentlich Ammoniak, Kohlensäure, und eine theils gelöst bleibende und die Flüssigkeit braun färbende, theils sich absetzende Verbindung von Stickstoff und Kohlenstoff, weil das Cyan in Berührung mit Wasser so geneigt ist, sich zu zersetzen. So erhält man z. B. cyansauren Baryt, wenn man Cyangas in Barytwasser leitet, das gebildete Cyanbaryum (blausauren Baryt) durch hindurchgeleitetes kohlensaures Gas (welches nur mit dem an die schwache Blausäure, nicht mit dem an die Cyansäure gebundenen Baryt sich verbindet) zersetzt, hierauf den cyansauren Baryt durch Alkohol niederschlägt. Da jedoch mehrere cyansäure Salze eine höhere Temperatur aushalten, ohne zersetzt zu werden, so lässt sich z. B. cyansaures Kali viel einfacher aus Cyaneisenkalium (das, wenn es krytallisirt und somit wasserhaltig ist, zuvor durch mässiges Erwärmen von seinem Wassergehalt befreit wird) darstellen, welches mit Mangansuperoxyd mässig erhitzt wird. Hierbei wird das Cyankalium durch den Sauerstoff des Superoxyds in cyansaures Kali verwandelt, gerade wie Schwefelkalium auf ähnliche Weise behandelt, zu schwefelsaurem Kali sich oxydiren würde; bei stärkerer Hitze würde allerdings das Cyan des Cyankaliums durch den Sauerstoff des Superoxyds, welches nun zu Oxydul reducirt würde, in Stickgas und kohlensaures Gas zersetzt und somit kein cyansaures Kali erhalten werden. Man kocht die erhaltene Masse mit Weingeist von 0.86 specif. Gewicht so lange aus, als sich beim Erkalten cyansaures Kali daraus ausscheidet. Aus dem cyansauren Kali lassen sich die im Wasser unauflöslichen

löslichen oder schwerauflösllichen cyansauren Salze, namentlich cyansaures Bleioxyd und Silberoxyd darstellen, indem man in wässriges essigsaures Bleioxyd oder salpetersaures Silberoxyd eine Auflösung von cyansaurem Kali giesst.

Wenn nun aber gleich die Cyansäure in ihrer Verbindung mit Salzbasen eine bedeutende Stabilität besitzt, so wird sie dagegen in Berührung mit Wasser doch sehr schnell zersetzt, offenbar desswegen, weil sie so zusammengesetzt ist, dass wenn ihr Stickstoff mit dem Wasserstoff des Wassers zu Ammoniak sich verbindet, der aus dem Wasser frei werdende Sauerstoff genau hinreicht, mit dem Kohlenstoff und Sauerstoff der Cyansäure, Kohlensäure zu bilden, so dass bei dieser Zersetzung saures kohlensaures Ammoniak entsteht.

Bevor ich von der Darstellung der Cyansäure in isolirtem Zustand spreche, muss ich gewisser Verhältnisse dieser Säure erwähnen, die das grösste Interesse darbieten.

Wenn man cyansaures Silberoxyd mit wässrigem Salmiak (chlorwasserstoffsäurem Ammoniak) übergiesst, so bildet sich unauflöslliches Chlorsilber und im Wasser gelöstes cyansaures Ammoniak. Dieselbe Verbindung kann auch aus cyansaurem Bleioxyd, welches man durch wässriges Ammoniak zersetzt, so wie aus einer Auflösung von Cyangas in Wasser erhalten werden, in welch' letzterem Fall sie durch eine Zersetzung des Wassers und des Cyans gebildet wird. Diese Verbindung ist *unter gewissen Umständen* ein wirkliches Salz, aus Cyansäure und Ammoniak bestehend; sie kann nicht blos, wie ich später zeigen werde, in fester Form, sondern auch in wässriger Lösung bestehen, denn sie entwickelt mit Kali Ammoniak, und gibt mit essigsaurem Blei einen Niederschlag von cyansaurem Bleioxyd. Wird aber die wässrige Lösung des cyansauren Ammoniaks *in der Wärme* abgedampft, so hört die Verbindung allmählig auf, ein Salz zu seyn, und verwandelt sich in *Harnstoff*: jetzt

entwickelt Kali nicht mehr Ammoniak, und Bleisalze schlagen nicht mehr cyansaures Bleioxyd nieder.

Der Harnstoff ist ein Körper, von dem man früher nicht geahnt hatte, dass es je gelingen würde, ihn künstlich aus Verbindungen darzustellen, die ohne alle Mitwirkung des organischen Processes entstehen können. Ich werde aber später zeigen, dass nicht blos das Ammoniak, (was ich bereits erwähnt habe) sondern auch die Blausäure, mithin auch das Cyan und die Cyansäure aus Substanzen gebildet werden können, bei deren Entstehung die Lebenskraft auf keine Weise im Spiel war. Der Harnstoff ist ein Hauptbestandtheil des Harns der meisten Thiere; ich übergehe hier die Beschreibung der Methoden, durch welche man diesen Körper aus dem menschlichen Harn rein darstellt und bemerke blos, dass man ihn aus dem Harn des Löwen oder Tigers, durch Abdampfen und Behandlung des Rückstandes mit Alkohol, welcher den Harnstoff auflöst, ziemlich rein erhält. — Es ist ein farbloser, durchsichtiger, in vierseitigen Säulen krystallisirender, geruchloser Körper, von kühlendem, scharfem Geschmack, ohne alle Reaction auf Pflanzenfarben.

Der Harnstoff besteht aus Kohlenstoff, Stickstoff, Sauerstoff und Wasserstoff in solchen Verhältnissen, dass man ihn betrachten kann als bestehend aus cyansaurem Ammoniak, mit so viel Wasser verbunden, dass der Wasserstoff dieses Wassers das Ammoniak in Ammonium verwandeln würde. Es wäre aber unrichtig, wenn man sagen wollte, der Harnstoff sey wasserhaltiges cyansaures Ammoniak, denn im Harnstoff lässt sich weder Cyansäure noch Ammoniak, unmittelbar mehr erkennen, vielmehr muss man sich vorstellen, dass das wasserhaltige cyansaure Ammoniak dadurch in Harnstoff sich *verwandle*, dass die drei binären Verbindungen, die Cyansäure, das Ammoniak, und das Wasser, welche, obgleich miteinander verbunden, ihre Individua-

lität dennoch in dieser Verbindung behaupten, diese Individualität verlieren, indem sie sich durch die Einwirkung einer mässigen Wärme zu einem quaternär zusammengesetzten Individuum, dem Harnstoff, vereinigen, der keine salzartige Natur hat, insofern weder Cyansäure noch Ammoniak in demselben sich erkennen lassen. — Es könnten eine Menge anderer Fälle angeführt werden, die auf ähnliche Weise zu beurtheilen sind. So verwandelt sich Stärkmehl in Zucker, wenn man es mit Wasser und Schwefelsäure kocht; das Stärkmehl nimmt dabei bloß die Bestandtheile des Wassers, und nichts von der Schwefelsäure auf; man sagt deswegen aber nicht, der Zucker bestehe aus Stärkmehl und Wasser, sondern man hat sich vorzustellen, die Elemente des hinzugetretenen Wassers bilden mit den Elementen des Stärkmehls, nemlich mit Sauerstoff, Wasserstoff und Kohlenstoff, eine neue ternäre Zusammensetzung. Ebensovwenig sagt man, der Zucker bestehe aus Alkohol und Kohlensäure, weil er sich bei der Gährung in Alkohol und Kohlensäure zersetzt u. s. f.

Die Art der Zersetzungen, welche der Harnstoff durch höhere Temperatur erleidet, ist im höchsten Grade merkwürdig. Erhitzt man denselben in einer Retorte mässig, so entwickelt sich reines, (nicht mit Kohlensäure verbundenes) Ammoniak, es sublimirt sich etwas cyansaures Ammoniak, und es bleibt eine Säure zurück, von welcher man früher geglaubt hatte, dass sie mehr Sauerstoff, als die Cyansäure enthalte; man hatte sich daher veranlasst gefunden, dieser Säure den Namen Cyansäure zu geben, und den Namen der früheren Cyansäure mit dem Namen cyanige Säure zu vertauschen. Spätere Untersuchungen haben nun aber gezeigt, dass diese vermeintliche sauerstoffreichere Säure zwar allerdings mehr Sauerstoff enthält, als die Cyansäure, dass sie aber zugleich so viel Wasserstoff mit sich verbunden hat, als erfordert wird, um diesen überschüssigen Sauerstoff in Wasser zu verwandeln; kurz: man hat gefunden, dass diese Säure, sofern bloß ihre elementare Zusammen-

setzung berücksichtigt wird, als wasserhaltige Cyansäure betrachtet werden kann. Sie ist aber deswegen keine wasserhaltige Cyansäure, sondern eine quaternäre Verbindung von Kohlenstoff, Stickstoff, Sauerstoff und Wasserstoff, denn sie löst sich in kochender Schwefelsäure, welche eine so grosse Affinität zum Wasser hat, auf, ohne dass ihr Wasser entzogen wird, und in ihren Verbindungen mit Salzbasen findet man den ganzen Wassergehalt der Säure wieder. Da die relative Menge des Stickstoffs und Kohlenstoffs in dieser Säure dieselbe ist, wie im Cyan, und da sie so leicht aus Harnstoff erhalten wird, so hat man ihr den Namen *Cyanursäure* gegeben.

Eine mässige Hitze zersetzt also den Harnstoff in Ammoniak, wenig cyansaures Ammoniak und in Cyanursäure. Erhitzt man den Harnstoff nur so lange, bis Cyanursäure anfängt sich abzuschneiden, und lässt ihn dann erkalten, so besteht der Rückstand aus cyanursaurem Ammoniak und enthält, ausser etwas unzersetztem Harnstoff, keine andere Verbindung. Bei fernerm Erhitzen zersetzt sich das cyanursaure Ammoniak in Ammoniak, welches entweicht, und in zurückbleibende Cyanursäure, die aber immer noch eine gewisse Menge von Ammoniak zurückhält. Man erhält die Cyanursäure rein, wenn man diesen Rückstand in heissem Vitriolöl auflöst, und so lange tropfenweise Salpetersäure zugiesst, bis alles Aufbrausen aufgehört und die Flüssigkeit farblos geworden ist. Das erkaltete Vitriolöl wird dann mit Wasser vermischt, wodurch die Cyanursäure als ein blendend weisses krystallinisches Pulver niedergeschlagen wird. Die krystallisirte Cyanursäure enthält eine gewisse Menge Wasser, welche sie schon an der Luft verliert, wobei sie zu einem weissen Pulver zerfällt.

Die Bildung der so eben angegebenen Producte, welche der Harnstoff bei seiner Zersetzung durch mässige Hitze liefert, erklärt sich erst vollkommen genügend durch die Zer-

setzung, welche die Cyanursäure selbst, bei Einwirkung einer noch höheren Temperatur erleidet. Wenn man reine, von ihrem Krystallwasser durch mässiges Erhitzen völlig befreite Cyanursäure in einer mit einer stark erkälteten Vorlage verbundenen Retorte nach und nach, zuletzt bis zum anfangenden Glühen, erhitzt, so destillirt eine farblose, dünnflüssige Flüssigkeit über, die nichts anderes ist als *wasserhaltige Cyansäure*; in der Retorte bleibt *nichts* zurück. Da bei dieser Zersetzung kein anderes, namentlich kein gasförmiges Product sich bildet, da ferner die Cyanursäure sich von der Cyansäure bloß durch einen grösseren Sauerstoffgehalt und durch einen Wasserstoffgehalt, der mit diesem überschüssigen Sauerstoff Wasser zu bilden vermag, unterscheidet, so *muss* diese Cyansäure *wasserhaltige Cyansäure* seyn. Diese Säure ist durch einen höchst durchdringenden, stechenden, der concentrirten Essigsäure ähnlichen Geruch ausgezeichnet, sie reizt die Augen zu starkem Thränen und verursacht an den Händen ein heftiges Beissen. Sie reagirt auf Lacom stark sauer, und ist sehr flüchtig. Ihr Dampf lässt sich nicht entzünden. Mit Wasser zersetzt sie sich, wie schon angeführt wurde, sogleich in saures kohlen-saures Ammoniak.

Wenn also Harnstoff, dessen elementare Zusammensetzung so beschaffen ist, dass man ihn als cyanursaures Ammoniak, oder als wasserhaltiges cyansaures Ammoniak betrachten kann, durch mässige Hitze zersetzt wird, so bildet sich zuerst cyanursaures Ammoniak, das sich allmählig in Cyanursäure und Ammoniak zersetzt. Ein kleiner Theil dieser Cyanursäure zersetzt sich dabei in wasserhaltige Cyansäure, die mit dem sich entwickelnden Ammoniak ein Sublimat von wasserhaltigem cyansaurem Ammoniak bildet. Eine stärkere Hitze zersetzt die Cyanursäure gänzlich in wasserhaltige Cyansäure, und diese, mit dem durch die Zersetzung des Harnstoffs gebildeten Ammoniak verbunden, würde, wenn man Wasser zusetzte, und die Flüssigkeit in der

Wärme abdampfte, den Harnstoff wieder erzeugen, aus dessen Zersetzung Ammoniak und Cyanursäure, oder Ammoniak und wasserhaltige Cyansäure entstanden waren.

Das merkwürdigste Verhalten zeigt aber diese wasserhaltige Cyansäure selbst. Wenn man das Gefäß, in welchem sie sich condensirt hat, aus der Kältemischung herausnimmt, so wird die Säure, sobald das Gefäß die gewöhnliche Temperatur der Luft anzunehmen anfängt, trübe, milchig, sie fängt an zu kochen, verdickt sich breiartig, erwärmt sich dabei bedeutend von selbst, und es entstehen in der breiartig gewordenen Masse hintereinander äusserst heftige Explosionen. Die Säure findet man hierauf in eine trockene, feste, geruchlose, schneeweisse, in Wasser und Säure unlösliche Substanz verwandelt. Auch wenn die Säure in einem verschlossenen Glase in Eis von 0° Temp. stehen gelassen wird, erleidet sie dieselbe Veränderung, jedoch ohne Explosionen. Diese Metamorphose der wasserhaltigen Cyansäure, welche sich in wenigen Minuten vollendet, geht ohne den Zutritt der Luft vor sich, es entwickelt sich dabei kein Gas, es wird überhaupt kein anderes Product gebildet, als diese unauflösliche, weisse Substanz. Da sonach die Cyanursäure bei ihrer Destillation in wasserhaltige Cyansäure, und diese von selbst in die weisse, unlösliche Substanz sich verwandelt, so folgt schon hieraus, dass die elementare Zusammensetzung der weissen unlöslichen Substanz, mit der der Cyanursäure identisch seyn müsse. Dieses wird auch durch die Analyse wirklich bestätigt. Man hat daher dieser unlöslichen Substanz, in welche sich die wässrige Cyansäure von selbst metamorphosirt, den Namen: *unlösliche Cyanursäure* gegeben. Sie unterscheidet sich von der Cyanursäure besonders durch ihre Unauflöslichkeit in Wasser, Salzsäure und Salpetersäure, so wie durch ihr Verhalten zu Vitriolöl, durch welches sie, wenn sie gelinde damit erhitzt wird, in sich entwickelndes kohlenau-

res Gas und in Ammoniak, das mit der Schwefelsäure sich verbindet, zersetzt wird. Mit Kali bildet sie übrigens ganz dasselbe Salz, wie die Cyanursäure, auch verwandelt sie sich, wie diese, bei der Destillation in wasserhaltige Cyansäure. — Demnach würde die Cyanursäure durch Destillation in wasserhaltige Cyansäure, diese durch eine freiwillige Metamorphose in unlösliche Cyanursäure, und die unlösliche Cyanursäure dadurch, dass man sie an eine Basis binden und aus dieser Verbindung wieder ausscheiden würde, in gewöhnliche, lösliche Cyanursäure verwandelt werden können. — Es gibt mehrere andere Fälle der Art, wo Körper bei ganz gleicher elementarer Zusammensetzung verschiedene Eigenschaften besitzen, und ich werde später, des Interesses wegen, das dieser Gegenstand in so hohem Maasse verdient, die hierauf sich beziehenden Thatsachen in einem eigenen Abschnitt zusammenstellen.

Die unlösliche Cyanursäure bildet sich auch schon bei der Destillation der löslichen Cyanursäure, während die hierbei gebildete wasserhaltige Cyansäure in dem nicht unter 0° abgekühlten Retortenhals sich verdichtet; auch erhält man sie beim Zusammenreiben von krystallisirter Oxalsäure mit cyansaurem Kali, wobei die frei werdende Cyansäure mit dem Wasser der Oxalsäure in diese unlösliche Cyanursäure sich metamorphosirt.

Des Zusammenhanges wegen muss ich hier noch der Harnsäure erwähnen. Diese Säure findet sich in dem menschlichen Harn, aus welchem sie sich beim Erkalten absetzt; auch macht sie den Hauptbestandtheil einiger Harnsteinarten aus. In besonders grosser Menge kommt sie in dem Harn der Vögel (namentlich solcher, die sich von stickstoffhaltigen Substanzen nähren) und der Amphibien, Schlangen, Schildkröten u. s. f. vor. Man stellt sie am besten aus dem Harn (den sogenannten Excrementen) grösserer Schlangen dar. Diese Excremente bestehen fast blos aus saurem harnsaurem Ammoniak. Man kocht sie mit Alkohol aus, welcher etwaige Ver-

unreinigungen auflöst und entfernt, wäscht sie hierauf so lange mit kaltem Wasser aus, als dieses sich färbt, kocht hierauf mit Wasser, dem man so lange kaustisches Kali zusetzt, bis alles aufgelöst ist, worauf aus der heiss filtrirten Flüssigkeit beim Erkalten sehr reines harnsaureres Kali sich ausscheidet, das mit kaltem Wasser ausgewaschen und ausgepresst, hierauf in kochendem Wasser gelöst und in Salzsäure gegossen wird. Die Salzsäure verbindet sich mit dem Kali, und die Harnsäure fällt zuerst gallertartig nieder, verwandelt sich aber bald in kleine glänzende, weisse Schuppen, die man mit verdünnter Salzsäure auskocht und dann mit kaltem Wasser auswascht. — Die Harnsäure ist geschmack- und geruchlos, löst sich in kaltem Wasser kaum auf, in etwas grösserer Menge in kochendem. Sie röthet nasses Laccuspapier. Bei der Destillation zersetzt sie sich, ohne ein flüssiges Product zu bilden, in viel blausauren Dampf, in ein Sublimat von Harnstoff, und in zurückbleibende Kohle. Offenbar wird hier der Harnstoff aus wasserhaltiger Cyansäure und Ammoniak gebildet, welche sich zu gleicher Zeit bei der Zersetzung der Harnsäure entwickeln; auch ist das Sublimat anfangs weich, erhärtet aber bald. Je nachdem daher die Operation geleitet wird, kann statt des Harnstoffs Cyanursäure erhalten werden: denn wenn die Stelle des Apparats, an welcher der Harnstoff sich abgesetzt hat, stärker erhitzt wird, so zersetzt sich dieser in Ammoniak und Cyanursäure. Die ehemals sogenannte *brenzliche Harnsäure* ist nichts anderes als Cyanursäure.

Eine mit der Cyansäure hinsichtlich ihrer elementaren Zusammensetzung vollkommen übereinstimmende, in Absicht auf Eigenschaften aber von ihr sehr wesentlich sich unterscheidende Säure ist die *Knallsäure*, die demnach als eine Verbindung von Cyan mit Sauerstoff, in demselben Verhältniss, wie in der Cyansäure, betrachtet werden muss. Während die Cyansäure unmittelbar aus Cyan hervorgehen

kann, wenn dieses auf in Wasser gelöste oxydirte Salzbasen einwirkt, so wird dagegen die Knallsäure auf diesem Wege nicht erhalten, vielmehr bildet sich diese Säure blos dann, wenn die in verschiedenen Verbindungen sich befindenden Elemente derselben mit einer oxydirten Basis in Berührung kommen, mit welcher die zu bildende Knallsäure ein unlösliches Salz bildet. Wenn man salpetersaures Silberoxyd oder salpetersaures Quecksilberoxydul in sehr wenig Salpetersäure auflöst, und zu dieser Auflösung Alkohol, und nachher rauchende Salpetersäure setzt, so findet bei gelinder Erwärmung eine sehr starke Einwirkung der Salpetersäure auf den Alkohol statt, es entsteht ein heftiges Aufbrausen, und es scheidet sich ein krystallinisches Pulver — knallsaures Silberoxyd oder Quecksilberoxydul — aus. Ist die Einwirkung zu heftig, droht die Flüssigkeit überzulaufen, so setzt man kalten Alkohol zu, um das Kochen der Flüssigkeit zu mässigen. Wegen der grossen Gefahr, welche durch die so leicht erfolgende gewaltsame Detonation dieser Präparate herbeigeführt wird, stellt man sie am besten nur in kleiner Menge dar. Man löst z. B. 2 Gran Silber, oder $3\frac{1}{3}$ Gran Quecksilber in 20 Gran Salpetersäure von 1.36 bis 1.38 specif. Gewicht auf, setzt, wenn die Auflösung erkaltet ist, 27 Gr. Weingeist von 0.85 specif. Gew. zu, worauf das Gemenge auf einer Sandkapelle bis zum anfangenden Kochen erhitzt, und dann, so wie sich die Flüssigkeit zu trüben anfängt, von der Kapelle weggenommen wird. Da das Kochen nun von selbst fortfährt, und die Flüssigkeit leicht überkochen und beim Eintrocknen Explosionen verursachen würde, so setzt man nach und nach, um das Kochen zu mässigen, noch einmal so viel kalten Weingeist im Ganzen zu, als man zuerst genommen hatte. Man nimmt das knallsaure Salz auf ein Filter, wäscht es mit destillirtem Wasser, und kann hierauf das noch nasse Filter in mehrere Stücke zerreißen. — Die Salpetersäure liefert den Stickstoff, und der aus Sauerstoff,

Wasserstoff und Kohlenstoff bestehende Alkohol, den Kohlenstoff zur Bildung des Cyans der Knallsäure; den Sauerstoff liefert wahrscheinlich ebenfalls die Salpetersäure, vielleicht Salpetersäure und Alkohol mit einander.

Die Knallsäure lässt sich nicht isolirt darstellen, aber von einer Basis auf andere übertragen, wobei gewöhnlich Doppelsalze mit 2 Basen gebildet werden. Wenn man z. B. knallsaures Silberoxyd mit Wasser anrührt und ein Metall hineinstellt, das eine grössere Affinität zum Sauerstoff hat, als das Silber, z. B. Zink, Eisen, so wird ein Theil des Silbers metallisch ausgeschieden, und es bildet sich ein Doppelsalz aus knallsaurem Silberoxyd und knallsaurem Zinkoxyd. Ebenso, wenn man zu knallsaurem Silberoxyd ein in Wasser gelöstes Alkali bringt, so bildet sich, unter Ausscheidung der Hälfte des Silberoxyds, ein leicht lösliches Doppelsalz aus knallsaurem Alkali und knallsaurem Silberoxyd. — Mehrere knallsaure Salze detoniren durch wenig erhöhte Temperatur, durch gelindes Reiben, Druck u. s. f., oft sogar in feuchtem Zustand, sehr heftig, indem sie zersetzt, und Stickgas und Kohlenoxydgas aus ihnen entwickelt wird. Es scheint aber, dass nur diejenigen knallsauren Salze knallen, welche ein leicht reducirtes Oxyd enthalten; z. B. knallsaures Silberoxyd - Zinkoxyd knallt, nicht aber knallsaures Baryt - Zinkoxyd. Versucht man die Knallsäure aus ihren Verbindungen durch Sauerstoffsäuren auszuschneiden, so zersetzt sie sich in Cyanwasserstoffsäure, Ammoniak und Kohlensäure, indem zugleich Wasser zersetzt wird; ist die Säure, welche die Knallsäure austreiben soll, eine Wasserstoffsäure, so bildet sich Cyanwasserstoffsäure, und eine eigenthümliche, nicht genauer untersuchte Verbindung des Radicals der Wasserstoffsäure mit Kohlenstoff, Stickstoff und Wasserstoff. Die Cyansäure der cyansauren Salze zersetzt sich in beiden Fällen blos in Kohlensäure und Ammoniak, ohne dass Cyanwasserstoffsäure ge-

bildet wird. Die meisten knallsauren Salze detoniren durch wenig erhöhte Temperatur, während die entsprechenden cyansauren Salze, wenn sie überhaupt eine Zersetzung erleiden, sich ganz ruhig zersetzen; bei der Zersetzung der knallsauren Salze durch Säuren bildet sich Blausäure, was bei der Zersetzung der cyansauren Salze nie der Fall ist: und doch ist die elementare Zusammensetzung des knallsauren Silberoxyds z. B., ganz dieselbe, wie die des cyansauren Silberoxyds. Es scheint übrigens, dass sich die Knallsäure in Cyansäure metamorphosiren könne. Wenn man nemlich durch in Wasser vertheiltes knallsaures Silberoxyd Schwefelwasserstoffgas leitet, so jedoch, dass nicht alles Salz zersetzt wird, so nimmt die Flüssigkeit den stechenden Geruch der Cyansäure an, gerade wie wenn cyansaures Silberoxyd auf dieselbe Weise behandelt wird. Hier scheint ein Theil des knallsauren Silberoxyds durch den Schwefelwasserstoff in Cyansäure, Schwefelsilber und Wasser zersetzt zu werden. — Von den knallsauren Salzen können nur das knallsaure Silberoxyd und Quecksilberoxydul auf die oben angegebene Weise dargestellt werden, weil sie, als unauflösliche Salze, der zersetzenden Einwirkung der Salpetersäure widerstehen.

Verbindungen des Cyans mit Chlor, Brom, Jod.

Mit *Chlor* scheint sich das Cyan in zwei Verhältnissen zu verbinden. *Cyanchlorür* erhält man, wenn man in eine mit Chlorgas gefüllte Flasche Cyanquecksilber bringt, und die Flasche nun einen halben Tag im Dunklen stehen lässt. Es bildet sich Chlorquecksilber und Chlorcyan. Das *Cyanchlorür* ist bei der gewöhnlichen Temperatur gasförmig, bei -12° tropfbar-flüssig, bei -15° fest und krytallisirt. Das Gas hat einen unerträglichen Geruch, und erregt heftiges Thränen. Löst sich sehr leicht im Wasser; die gesättigte Auflösung entwickelt, zuerst mit Kali, dann mit einer Säure versetzt, kohlensaures Gas, und die Flüssigkeit

hält jetzt Ammoniak. Es scheint sich daher salzsaures und cyansaures Kali zu bilden, welches letztere Salz, durch Zersetzung der Cyansäure, die Kohlensäure und das Ammoniak liefert. — *Cyanchlorid* soll sich bilden, wenn man eine mit Chlorgas gefüllte, und etwas wasserfreie Blausäure enthaltende Flasche dem Sonnenlicht aussetzt. Es bildet sich Chlorwasserstoff und Cyanchlorid (?), das sich an den Wänden der Flasche absetzt, in Wasser unauflöslich ist, aber in Alkohol sich löst, und daraus durch Wasser gefällt werden kann. Wird durch kochendes Wasser in Salzsäure und Cyanursäure zersetzt. — Man hatte früher angegeben, dass sich bei der Zersetzung dieses Chlorcyans durch Wasser, eine sauerstoffreichere Säure des Cyans, als die Cyansäure, bilde. Spätere Untersuchungen haben aber gezeigt, dass dieses nicht der Fall ist, sondern dass Cyanursäure gebildet wird. Es kann daher diese Cyanverbindung nicht das seyn, wofür man sie seither gehalten hat; wäre sie eine Verbindung von Chlor mit Cyanwasserstoff, so würde sich die Bildung von Cyanursäure bei ihrer Zersetzung leicht erklären lassen.

Durch Behandlung von Cyanquecksilber mit *Brom* und *Jod* erhält man analoge Verbindungen von Cyan mit Brom und Jod, indem sich zugleich Bromquecksilber oder Jodquecksilber bildet.

Mit dem *Schwefel* bildet das Cyan eine Verbindung, die insofern sehr merkwürdig ist, als sie selbst wieder dem Cyan, Chlor u. s. f. analog ist, da sie sich, wie diese, mit Metallen verbindet, und mit Wasserstoff eine Säure bildet. Diese Verbindung wird auf verschiedene Weise gebildet; am einfachsten dadurch, dass man verschiedene Cyanmetalle, z. B. Cyanquecksilber, Cyankalium, oder, am besten, Cyaneisenkalium mit Schwefel erhitzt; in allen diesen Fällen bilden sich Schwefelcyanmetalle. Isolirt wird die Verbindung erhalten, wenn man in eine gesättigte Auflösung von Schwefelcyankalium (die kein kohlensaures Kali enthalten darf, und in diesem Fall mit etwas Salzsäure versetzt wird)

Chlorgas leitet, wobei das Chlor mit dem Kalium des Schwefelcyanalkaliums sich verbindet, und das Schwefelcyan als ein pulverförmiger, schwefelgelber Körper sich ausscheidet. Wird dieser Körper in trockenem Zustand in einer Glasröhre erhitzt, so sublimirt sich anfangs etwas Schwefel, es entwickelt sich Cyangas und Schwefelkohlenstoff: der Körper wird heller gelb, und scheint sich dann unzersetzt zu verflüchtigen. — Es scheint, dass sich das Cyan mit dem Schwefel nicht bloß in einem einzigen Verhältniss verbinden lasse.

Die Verbindung des Schwefelcyans mit Wasserstoff, die *Schwefelcyanwasserstoffsäure*, oder *Schwefelblausäure* wird erhalten, wenn man Schwefelcyanalkalium mit wässriger Schwefelsäure oder Phosphorsäure destillirt, oder wenn man in Wasser vertheiltes Schwefelcyanquecksilber oder Schwefelcyan Silber (erhalten durch Zersetzung von wässrigem Schwefelcyanalkalium mit salpetersaurem Quecksilberoxydul oder Silberoxyd) durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt; der Ueberschuss des Schwefelwasserstoffs wird entweder durch behutsames Abdampfen, oder durch theilweises Zusetzen von noch aufgespartem Silber- oder Quecksilber-Salz fortgeschafft. — Das Schwefelcyanalkalium wird auf folgende Weise dargestellt. Ein inniges Gemenge von 2 Th. wasserhaltigem Cyaneisenkalium und 1 Th. Schwefel wird gelinde, nicht bis zum Glühen, so lange erhitzt, bis die Masse ruhig fließt und keine Blasen mehr wirft, und eine herausgenommene, in Wasser gelöste Probe mit Eisenoxysalzen kein Berlinerblau mehr erzeugt. Bei zu schwachem Glühen bleibt unzersetztes Cyaneisenkalium, bei zu starkem wird das neben Schwefelcyanalkalium gebildete Schwefelcyaneisen, welches ebenfalls zur Bildung von Schwefelcyanalkalium beiträgt, zerstört. Die erkaltete schwarze Masse wird gepulvert und mit Wasser ausgezogen, das Eisen heiss durch reines oder kohlen-saures Kali gefällt und zur Krystallisation abgedampft. Würde die Masse noch unzersetztes Cyaneisenkalium enthalten, so müsste sie mit Weingeist ausgezogen werden, denn dieses Salz nicht auflöst.

Die Schwefelblausäure ist eine farblose Flüssigkeit, von höchstens 1.022 betragendem specif. Gewicht, gefriert bei -12.5° in 6seitigen Säulen, siedet bei 102.5° . Sie ist besonders durch ihren stechenden, der Essigsäure ähnlichen Geruch, so wie dadurch ausgezeichnet, dass sie Eisenoxydsalze dunkelroth färbt, ohne einen Niederschlag zu bewirken. Sie schmeckt sauer, röthet Lacmus stark, wirkt giftig. Ihr Schwefel wird durch Chlor oder Salpetersäure in Schwefelsäure verwandelt. — Wahrscheinlich wird es einst gelingen, das Schwefelcyan auch mit *Sauerstoff* zu verbinden.

Durch Zusammenschmelzen von *Selen* mit Cyaneisenkalium erhält man eine dem Schwefelcyankalium ähnliche Verbindung, welche aber, durch Säuren zersetzt, keine Selencyanwasserstoffsäure gibt, indem das Selen sich ausscheidet.

Ich habe gezeigt, wie aus thierischen, stickstoffhaltigen Substanzen, Cyan und alle Verbindungen desselben erhalten werden können. Es bleibt mir jetzt noch übrig zu zeigen, dass auch ohne alle Mitwirkung von Verbindungen, die durch den organischen Process erzeugt worden sind, Blausäure und somit alle Verbindungen des Cyans erhalten werden können. — Wenn man Ammoniakgas durch glühende Kohle, z. B. Reissblei leitet, so erhält man Blausäure; ebenso, wenn man Salmiak mit Reissblei (Graphit) und mit fixen Alkalien glüht. Hier trägt also zur Bildung der Blausäure kein Körper bei, der aus Verbindungen entstanden ist, die nur allein durch den organischen Process gebildet werden, denn ungeachtet das Ammoniak allerdings am leichtesten und in grösster Menge aus organischen Verbindungen dargestellt wird, so bildet es sich doch, wie schon oben (S. 245.) gezeigt worden ist, auch in Fällen, wo nichts organisches im Spiel ist, z. B. beim Verbrennen eines Gemenges von überschüssigem Wasserstoffgas, Sauerstoffgas und Stickgas, wobei salpetersaures Ammoniak gebildet wird, oder
bei

bei der Zersetzung der Salpetersäure durch verschiedene Metalle, namentlich Zinn, wobei sich ebenfalls, indem zugleich Wasser zersetzt wird, salpetersaures Ammoniak bildet. Die Salpetersäure aber, ungeachtet auch sie am leichtesten unter Mitwirkung stickstoffhaltiger organischer Verbindungen erzeugt wird, bildet sich doch auch ohne alle Mitwirkung solcher Substanzen, z. B. wenn man durch ein über Wasser befindliches Gemeng von Sauerstoffgas und Stickgas wiederholt elektrische Funken schlagen lässt. Die organischen Verbindungen sind daher nur aus dem Grunde, weil in ihnen der Stickstoff bereits mit Kohlenstoff verbunden ist, nicht aber insofern sie organisch, d. h. nicht binär zusammengesetzt sind, zur Darstellung des Cyans und seiner Verbindungen besonders geschickt. — *Diejenige Modification der Cyansäure, welche als Knallsäure erscheint, ist die einzige Cyanverbindung, welche bis jetzt nicht ohne Mitwirkung einer organischen Verbindung dargestellt werden konnte, insofern zu dieser Darstellung Alkohol erfordert wird.*

Die Untersuchungen über das Cyan und die Cyanverbindungen haben also zu dem höchst merkwürdigen Resultat geführt, dass man unmittelbar aus den Elementarstoffen, ohne alle Mitwirkung des organischen Processes, Verbindungen darstellen kann, die ganz den Charakter der organischen Verbindungen besitzen, d. h. eine nicht binäre Zusammensetzung haben. Ich führe hier nicht die Blausäure und Cyansäure an, die man zunächst in Cyan und Wasserstoff, und in Cyan und Sauerstoff spalten kann; aber der Harnstoff, die Cyanursäure sind entschieden quaternäre, aus Kohlenstoff, Stickstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, gerade wie die organischen, zusammengesetzte Verbindungen, die zwar in binäre Verbindungen zersetzt werden können, jedoch nicht als aus binären Verbindungen unmittelbar bestehend angenommen werden dürfen.

Schliesslich bemerke ich noch, dass die Blausäure

in gewissen Pflanzen fertig gebildet vorkommt, namentlich in einer Abtheilung der Familie der Rosaceen, vorzüglich in den bitteren Mandeln, den Pfirsich-Aprikosen-Pflaumen- und Kirsch-Kernen, den Blumen, zum Theil auch den Blättern und der Rinde dieser und ähnlicher Pflanzen. Werden solche Pflanzentheile mit Wasser destillirt, so enthält das abdestillirte Wasser ein blausäurehaltiges flüchtiges Oel. — Auch bei verschiedenen Zersetzungen organischer Substanzen durch Salpetersäure, bei der Zersetzung der knallsauren Salze durch Säuren, erzeugt sich Blausäure.

Die Gegenwart der Blausäure in einer Flüssigkeit entdeckt man auf die Weise, dass man zu derselben überschüssiges Kali, hierauf eine Eisensalzauflösung, die Oxydul und Oxyd enthält, zusetzt. Es entsteht ein schmutzig gefärbter Niederschlag, der aus Berlinerblau, Eisenoxyd- und Oxydul-Hydrat besteht; Salzsäure löst die Eisenoxyde mit Zurücklassung des Berlinerblaus auf. Wenn man zu einer Flüssigkeit, die entweder freie, oder mit andern Säuren gemischte Blausäure enthält, eine solche Eisensalzauflösung giesst, ohne zuvor Kali zugesetzt zu haben, so entsteht kein Niederschlag von Berlinerblau.

Die Indigsäure und Kohlenstickstoffsäure sind, wie die Cyansäure und Knallsäure, Verbindungen von Stickstoff, Kohlenstoff und Sauerstoff, enthalten aber den Stickstoff und Kohlenstoff nicht in dem Verhältniss, wie das Cyan. Diese Säuren bilden sich bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Indig, eine aus dem Pflanzenreich stammende, stickstoffhaltige Substanz.

Verbindungen des Siliciums mit andern Elementen.

Die wichtigste Verbindung des Siliciums ist die mit *Sauerstoff* zu Kieselsäure (Kieselerde). Die Kieselsäure ist der verbreitetste Körper in dem Mineralreich: sie kommt nicht nur in freiem Zustand in sehr grossen Massen vor (Bergkrystall, Quarz, Sandstein u. s. f.), sondern tritt auch in der grossen Mehrzahl der in der Natur sich findenden unorganischen Verbindungen als Säure auf. Eine Menge von Mineralien sind als einfache kieselsaure Salze, oder als Doppelsalze zu betrachten, aus zwei kieselsauren Salzen zusammengesetzt. Eines der interessantesten dieser Doppelsalze ist der Feldspath, dessen gewöhnliche Species aus kiesel-saurer Alaunerde und kieselsaurem Kali oder Natron bestehen. Die nicht-metallischen Körper, mit welchen es bis jetzt gelang, das Silicium zu verbinden, sind: Fluor, Chlor, Schwefel, Wasserstoff und Kohle. Die interessanteste dieser Verbindungen ist das *Fluorsilicium*, ein gasförmiger Körper, der sich bildet, wenn Flusssäure (Fluorwasserstoffsäure) mit Kieselerde oder einer kieselerdehaltigen Verbindung in Berührung kommt, wobei sich das Fluor mit dem Silicium zu Fluorsilicium, und der Wasserstoff der Flusssäure mit dem Sauerstoff der Kieselsäure zu Wasser verbindet. — Diese Verbindung des Fluors mit dem Silicium ist auch deswegen sehr wichtig, weil sich aus derselben das Silicium selbst isolirt darstellen lässt, wenn man Kalium in Fluorsiliciumgas erhitzt: es bildet sich Fluorkalium, Fluorsiliciumkalium und Siliciumkalium. Die beiden ersten Verbindungen lösen sich im Wasser, als Salze, auf; das Siliciumkalium wird durch Wasser in Wasserstoffsilicium und Kali, welches sich auflöst, zersetzt; das Wasserstoffsilicium lässt in der Hitze den Wasserstoff fahren und wird zu reinem Silicium. — Kohle, welche in der Glühhitze den meisten oxydirten Körpern den Sauerstoff entzieht,

vermag nicht die Kieselsäure zu zersetzen. — Da die Kieselerde ein Bestandtheil aller irdenen und gläsernen Gefäße ist, so hat man ohne Zweifel aus diesem Grunde das Fluor noch nicht in isolirtem Zustand darstellen können, weil es sich sogleich mit dem Silicium der Kieselerde verbinden müsste; metallene Gefäße können ebensowenig gebraucht werden, weil auch diese sich mit dem Fluor verbinden würden.

Die Verbindungen des Siliciums mit Fluor, Chlor und Schwefel werden sämmtlich durch Wasser zersetzt, so dass der Wasserstoff desselben diese letzteren Körper säuert, der Sauerstoff aber das Silicium in Kieselsäure verwandelt. — Die so ausgeschiedene Kieselsäure ist in ziemlich grosser, bisweilen in sehr bedeutender Menge in Wasser löslich; dieses ist besonders bei der Kieselsäure der Fall, die sich aus Chlor- und Schwefel-Silicium durch Zusatz von Wasser ausscheidet. Kieselsäure, die einmal feste Form angenommen hat, ist im Wasser unauflöslich.

Die Verbindung des Siliciums mit *Wasserstoff* ist von geringem Interesse und wenig von dem reinen Silicium verschieden. Durch starkes Glühen in einem verschlossenen Gefäss wird der Wasserstoff ausgetrieben.

Das Silicium verbindet sich mit mehreren Metallen, besonders dann, wenn es in dem Augenblick, wo es aus Kieselsäure ausgeschieden wird, mit denselben in Berührung kommt.

Darstellung des Siliciums und der wichtigeren Silicium-Verbindungen.

1) *Darstellung des Siliciums.* Von dieser war schon die Rede, und sie wird später ausführlicher angegeben werden.

2) Die Verbindung des Siliciums mit *Sauerstoff*, die *Kieselsäure* oder *Kieselerde*, stellt die Natur im Bergkrystall und Quarz in einem Zustand von fast absoluter Reinheit dar. Um diese Säure ganz vollkommen rein, oder in einem Zustand grosser Lockerheit zu erhalten, wird irgend ein kie-

selsäurehaltendes Mineral, am besten Quarz selbst, fein gepulvert, und 1 Th. davon mit 4 Theilen kohlensaurem Kali gemengt und geschmolzen. Die geschmolzene Masse wird in Wasser gelöst, Salzsäure im Ueberschuss zugesetzt, abgedampft, der trockene Rückstand mit etwas salzsäurehaltigem Wasser ausgekocht, ausgewaschen und geglüht. — Die Kieselsäure treibt die Kohlensäure aus einem Theil des kohlensauren Kalis aus, es bildet sich kieselsaures Kali, in welchem der Sauerstoff der Säure das Doppelte ist von dem des Kalis; dieses kieselsaure Kali nun löst sich nebst dem überschüssigen kohlensauren Kali in Wasser vollkommen auf, und diese Auflösung zeigt folgendes merkwürdige Verhalten. Wird sie mit einer gewissen Menge von Wasser verdünnt, und dann erst mit Salzsäure übersättigt, so bleibt sie vollkommen klar, die Kieselsäure wird nicht ausgeschieden; wird sie dagegen nicht mit Wasser verdünnt, sondern sogleich mit Salzsäure übersättigt, so scheidet sich die Kieselsäure gallertartig aus, und löst sich jetzt auch nicht auf, wenn man eine viel grössere Menge von Wasser zusetzt, als erfordert worden war, um ihre Fällung durch Salzsäure zu verhindern. Wird die salzsaure Auflösung der Kieselsäure abgedampft, so scheidet sich diese zuerst als eine durchsichtige Gallerte aus, die sich beim völligen Eintrocknen in ein weisses Pulver verwandelt, welches die Kieselsäure in einem Zustand enthält, in welchem sie in Wasser und in wässrigen Säuren (mit Ausnahme der Flusssäure) gänzlich unauflöslich ist.

Die Kieselsäure ist ein weisses, geschmakloses, geruchloses, rauh sich anführendes Pulver von 2.66 specif. Gew., ohne Wirkung auf Pflanzenfarben, schmilzt bei einer sehr hohen Temperatur zu einer klaren Glasperle. Im Wasser ist sie nur unter gewissen Umständen auflöslich.

Die Kieselsäure kommt in den Mineralien in einem Zustand von mehr oder weniger inniger Verbindung vor. Ei-

nige in der Natur vorkommende kieselsaure Verbindungen werden, selbst wenn man sie mit Salzsäure oder Schwefelsäure kocht, nicht zersetzt; andere werden auf diese Weise allmählig zersetzt, wobei die Kieselsäure als ein rauh sich anführendes Pulver ausgeschieden wird; noch andere, namentlich die in vulkanischen Gebirgsarten, Basalt, Mandelstein u. s. f. vorkommenden wasserhaltigen kieselsauren Verbindungen, die der grossen Familie des Zeoliths angehören, wie Natrolith, Apophyllit u. s. f., enthalten die Kieselsäure in so loser Verbindung, dass stärkere Säuren, wie Salzsäure, die Kieselsäure aus ihnen schon in der Kälte, oder mit Beihülfe einer sehr mässigen Wärme, in gallertartigem Zustand ausscheiden.

3) *Fluorsilicium*. Wird Flussspath (Fluorcalcium) mit gleichen Theilen Vitriolöl gelinde erwärmt, so bildet sich schwefelsaurer Kalk und Fluorwasserstoffsäure, welche überdestillirt. Man nimmt diese Destillation in bleiernen, oder noch besser in Platinretorten vor, und bewahrt die wässrige Fluorwasserstoffsäure, welche man dadurch erhält, dass man den fluorwasserstoffsauren Dampf in mit Eis gemengtes Wasser treten lässt, in Gefässen von Platin oder Gold auf, da sie alle kieselerdehaltige Substanzen, wie Glas, Porzellan u. s. f. angreift. Wird der Flusspath mit einer kieselerdehaltigen Substanz, z. B. Glaspulver, gemengt, so entwickelt Schwefelsäure nicht mehr Flusssäure, sondern Fluorsiliciumgas, indem der Wasserstoff der Flusssäure mit dem Sauerstoff der Kieselerde zu Wasser, und das Fluor mit dem Silicium der Kieselerde in Verbindung tritt. — Zur Darstellung des Fluorsiliciums kann man ein gläsernes Gefäss gebrauchen, weil diese Verbindung das Glas nicht angreift. In einem solchen erwärmt man gelinde ein Gemeng von 1 Th. fein geriebenem Flusspath und 1 Th. grob gestossenem Glas mit 6 Th. Vitriolöl; das sich entwickelnde Gas wird über Quecksilber in getrockneten Gläsern aufgefangen. — Es ist farblos, von 3.574 specif. Gewicht, von stechendem,

erstickendem Geruch, ähnlich dem des salzsauren Gases, raucht sehr stark an feuchter Luft, ist nicht brennbar, unterhält nicht das Brennen, konnte bis jetzt nicht zu einer tropfbaren Flüssigkeit verdichtet werden. Sehr merkwürdig ist das Verhalten des Fluorsiliciums zu Wasser. Lässt man Fluorsiliciumgas in Wasser treten, so zersetzt sich $\frac{1}{3}$ desselben durch das Wasser in Fluorwasserstoffsäure und in Kieselsäure, welche sich ausscheidet; $\frac{2}{3}$ Fluorsilicium bleiben unzersetzt, und bilden mit der entstandenen Fluorwasserstoffsäure eine Verbindung, die man *Siliciumfluorwasserstoffsäure*, *Kieselfluorwasserstoffsäure* genannt hat. — Man kann sich auch vorstellen (vergl. S. 101 ff.), dass sich die ganze Menge des Fluorsiliciums durch das Wasser in Fluorwasserstoffsäure und Kieselsäure verwandelt, dass aber $\frac{1}{3}$ der gebildeten Kieselsäure sich ausscheidet, und die übrigen $\frac{2}{3}$ mit der ganzen Menge der Fluorwasserstoffsäure ein saures Salz, in welchem die Kieselsäure die Rolle der Basis spielt, *saure flusssaure Kieselerde* bilde. — Die sich ausscheidende Kieselsäure würde bald die Glasröhre, durch welche das Fluorsiliciumgas in Wasser geleitet wird, verstopfen; man bringt daher auf den Boden des Gefäßes etwas Quecksilber, in welches man jene Röhre einführt, und übergießt dieses jetzt erst mit Wasser: so muss jede Blase des Gases vorher durch Quecksilber hindurchgehen, ehe sie mit dem Wasser in Berührung kommt. Die ausgeschiedene Kieselsäure wird von der sauren Flüssigkeit durch reine Leinwand geschieden; man presst die zurückbleibende Kieselsäure aus, wäscht sie aber nicht aus, weil sie in diesem Zustand ziemlich löslich im Wasser ist. Diese saure flusssaure Kieselsäure ist in vielen Beziehungen eine sehr wichtige Verbindung. Sie kann ohne Wasser nicht bestehen; versucht man sie durch Abdampfen zu concentriren, so entweicht zuerst Fluorsiliciumgas und es bleibt Flusssäure zurück, die nachher auch verdampft. Verdampft man die saure flusssaure Kieselerde mit der Kieselerde, wel-

che sich bei ihrer Bildung ausgeschieden hatte, so tritt das Fluor der freien Flusssäure mit dem Silicium der ausgeschiedenen Kieselerde wieder in Verbindung, und Alles verdampft als Fluorsiliciumgas und als Wasser. Wird das flusssäure Fluorsilicium (saure flusssäure Kieselerde) auf Glas verdampft, so entweicht zuerst Fluorsiliciumgas, und die freie Flusssäure bildet mit der Kieselerde des Glases Fluorsilicium und Wasser, welche nun ebenfalls entweichen. Das Glas wird daher, wenn es mit saurer flusssäurer Kieselerde erwärmt wird, angegriffen, während es bei gewöhnlicher Temperatur von derselben nicht im Geringsten angegriffen wird.

Wird die Flusssäure des flusssäuren Fluorsiliciums genau mit einer Basis, z. B. einem in Wasser gelösten Alkali, gesättigt, so erhält man eine Verbindung eines Fluormetalls mit Fluorsilicium. Aus dem Gesagten folgt, dass das Fluor des Fluormetalls zu dem Fluor des Fluorsiliciums der Menge nach sich wie 1:2 verhalten muss, denn da sich bei der Zersetzung des Fluorsiliciums durch Wasser $\frac{1}{3}$ des Siliciums als Kieselsäure ausscheidet, so muss das nicht zersetzte Fluorsilicium der sauren flusssäuren Kieselsäure zweimal so viel Fluor enthalten, als die freie Flusssäure derselben. Ueberschüssiges Alkali, oder überhaupt die meisten Salzbasen, welche im Ueberschuss zu saurer flusssäurer Kieselerde zugesetzt werden, bilden mit der Flusssäure ein flusssäures Salz und fällen alle Kieselerde. Da das Fluorsiliciumkalium (welches man erhält, wenn man zu saurer flusssäurer Kieselsäure reines oder kohlen-saures Kali hinzufügt) sehr schwerlöslich im Wasser ist, so kann man, wie schon gezeigt wurde, die saure flusssäure Kieselsäure zur Isolirung gewisser Säuren, z. B. der Chlorsäure, aus ihren Verbindungen mit Kali anwenden. — In der Glühhitze werden die Fluorsiliciummetalle zersetzt, Fluorsilicium entweicht und Fluormetall bleibt zurück. Besonders interessant werden aber diese Verbindungen, namentlich das Fluorsiliciumkali-

um und Fluorsiliciumnatrium dadurch, dass sie ein so bequemes Mittel an die Hand geben, das Silicium isolirt zu erhalten. Wenn man nemlich eine dieser Verbindungen mit Kalium erhitzt, so wird das Fluorsilicium derselben in Fluorkalium und in Silicium zersetzt, welches letztere beim Auswaschen der Masse mit kaltem Wasser, welches das Fluorkalium und das unzersetzte Fluorsiliciumkalium auflöst, zurückbleibt. Man mengt z. B. 1 Th. Fluorsiliciumkalium mit $\frac{8}{10}$ bis $\frac{9}{10}$ Th. Kalium in einem an einem Ende zugeblasenen Glasrohr, indem man dieses gelinde erwärmt, bis das Kalium schmilzt, und nun mit einem Eisendraht umrührt. Die über einer Weingeistlampe erhitzte Masse fängt im Innern schon stark zu glühen an, wenn das Glas noch nicht roth glüht, indem sich das Kalium mit dem Fluor des Fluorsiliciums, und das freiwerdende Silicium ebenfalls mit einem Theil Kalium verbindet. Würde man die Masse mit warmem Wasser auswaschen, so würde die Neigung des gebildeten Kalis, mit Kieselsäure sich zu verbinden, das ausgeschiedene Silicium bestimmen, sich durch Wasserzersetzung zu Kieselsäure zu oxydiren.

Einige Eigenschaften des Siliciums sind schon oben (S. 32.) angeführt worden. Folgende merkwürdige Verhältnisse verdienen nachträglich erwähnt zu werden. *Geglihtes* Silicium lässt sich selbst in Sauerstoffgas nicht entzünden. Weder durch chlorsaures Kali, welches auf glühendes Silicium gestreut wird, noch durch Salpeter, welcher damit gemengt und zum gelinden Glühen erhitzt wird, lässt sich das Silicium oxydiren. Dagegen wird das Silicium zu Kieselsäure oxydirt, wenn man es mit trockenem kohlensaurem Kali oder Natron mengt, und das Gemenge erhitzt: es verbrennt dabei, und zwar schon bei einer weit unter der Glühhitze liegenden Temperatur, unter Entwicklung von Kohlenoxydgas und Ausscheidung von Kohle zu Kieselsäure, die sich mit dem Alkali verbindet. Silicium mit Salpeter gemengt, ver-

brennt erst bei voller Weissglühhitze auf Kosten des Sauerstoffs der Salpetersäure. Sowohl geglühtes als ungeglühtes Silicium wird von Schwefelsäure, Salpetersäure und Königswasser selbst beim Kochen nicht aufgelöst oder oxydirt; wässrige Flusssäure dagegen, so wie concentrirtes wässriges Kali lösen das ungeglühte (nicht das zuvor geglühte) Silicium in der Wärme, unter Entwicklung von Wasserstoffgas, auf. Von einem Gemenge von Flusssäure und Salpetersäure dagegen wird auch das geglühte Silicium sehr leicht, unter Entwicklung von Stickoxydgas, aufgelöst.

4) Die Verbindungen des Siliciums mit *Chlor* und *Schwefel* werden unmittelbar dargestellt, indem man Silicium in Chlorgas oder Schwefeldampf erhitzt. Das Silicium entzündet sich, in Chlorgas erhitzt, und brennt fort, bis es ganz verschwunden ist. Der Chlorsiliciumdampf verdichtet sich zu einer sehr dünnen, bei Ueberschuss von Chlor gelbgefärbten, sehr flüchtigen, erstickend riechenden, Lacmus röthenden tropfbaren Flüssigkeit. — Die Verbindung des Siliciums mit Schwefel wird erhalten, wenn man Silicium in Schwefeldampf glüht, oder Schwefeldampf durch weissglühendes Silicium leitet. Die Verbindung ist weiss, erdig, oder bei überschüssigem Silicium dunkelgrau; sie verbrennt, an der Luft erhitzt, langsam zu schwefliger Säure und Kieselsäure. In feuchter Luft zersetzt sie sich in Schwefelwasserstoff und Kieselsäure, und die aus derselben durch Wasser sich ausscheidende Kieselsäure zeigt eine besonders grosse Auflöslichkeit in Wasser.

Verbindungen des Bors mit andern Elementen.

Das Bor zeigt in seinen Verbindungen viele Analogie mit dem Silicium. Es bildet, wie dieses, mit Sauerstoff nur Eine Säure, die Borsäure; es verbindet sich, wie dieses, mit Fluor, und auch mit Chlor und Schwefel. Alle diese Verbindungen werden durch Wasser auf die gleiche Weise zersetzt, wie die entsprechenden Silicium-Verbindungen. Mit Metallen scheint das Bor noch weniger, als selbst das Silicium geneigt zu seyn, Verbindungen einzugehn.

Darstellung des Bors und seiner Verbindungen.

1) Von der *Darstellung des Bors* wird weiter unten die Rede seyn.

2) Die Verbindung des Bors mit *Sauerstoff*, die *Borsäure* oder *Boraxsäure*, hat man in freiem Zustand in vulkanischen Gegenden gefunden; ausserdem kommt sie mit verschiedenen Basen, mit Natron im Borax, mit Bittererde im Boracit, verbunden vor. Man stellt sie aus dem gereinigten Borax dar, von dem man 1 Th. in 4 Th. kochendem Wasser löst, und die kochend filtrirte Auflösung mit $\frac{1}{3}$ Th. Vitriolöl vermischt. Die Schwefelsäure verbindet sich mit dem Natron des Borax zu einem im Wasser leicht löslichen Salz, und die Borsäure scheidet sich, als eine im Wasser schwerlösliche Säure, beim Erkalten der Flüssigkeit in schuppigen Krystallen aus. Man reinigt sie durch nochmaliges Auflösen in heissem Wasser und Krystallisiren von dem anhängenden schwefelsauren Natron. Die krystallisirte Säure enthält Krystallwasser und Hydratwasser: ersteres verliert sie bei mässigem Erhitzen, letzteres beim Schmelzen. — Die Borsäure ist farblos, geruchlos, von schwachsauerlichem und bitterlichem Geschmack, färbt blaues Lacmus roth, bräunt aber,

nach Art der Alkalien, gelbes Curcumapapier. Schmilzt in der Rothglühhitze, und ist für sich vollkommen feuerbeständig, ungeachtet sie sich mit andern Dämpfen, z. B. Wasserdämpfen, Alkoholdämpfen u. s. f. verflüchtigt. Sie löst sich leicht in Alkohol und ertheilt, was sehr charakteristisch für sie ist, der Flamme des brennenden Alkohols eine grüne Farbe.

3) *Fluorborgas*. Die dem Fluorsilicium analoge Verbindung, welche das Bor mit Fluor bildet, wird erhalten, wenn man 1 Th. verglaste Borsäure mit 2 Th. Flussspath (Fluorcalcium) in einem Flintenlauf bis zum Weissglühen erhitzt. Das Bor eines Theils der Borsäure verbindet sich mit dem Fluor des Fluorcalciums zu Fluorbor, welches gasförmig entweicht, und über Quecksilber aufgefangen werden muss, während der Sauerstoff dieser Borsäure mit dem Calcium des zersetzten Fluorcalciums Kalk bildet, der mit unzersetzt Borsäure zu borsauerm Kalk sich verbindet. — Das Fluorborgas ist farblos, von 2. 371 spec. Gew., von stechendem, höchst erstickendem Geruch, raucht stark an feuchter Luft, röthet Lacmus, verkohlt organische Stoffe, ist nicht brennbar und unterhält nicht das Verbrennen. 1 Maass Wasser verschluckt bei gewöhnlicher Temperatur unter beträchtlicher Erhitzung 700 Maasse Fluorborgas; man kann sich dabei vorstellen, dass das Fluorbor durch das Wasser in Flusssäure und Borsäure verwandelt werde. Lässt man das Wasser nicht so viel Gas aufnehmen, als es aufzunehmen vermag, sondern nur so viel, bis die Flüssigkeit stark sauer wird, so scheidet sich ein Theil Borsäure aus ihrer Verbindung mit Flusssäure aus; wird aber die Flüssigkeit dadurch concentrirter gemacht, dass man mehr Fluorborgas in dieselbe treten lässt, so löst sich die ausgeschiedene Borsäure wieder auf, indem sie mit der Flusssäure, welche sie verlassen hatte, von Neuem in Verbindung tritt.

Die ganz concentrirte Fluorborsäure erhält man entweder,

indem man Wasser mit Fluorbor sättigt, oder Borsäure in wässriger Flußsäure auflöst, und die Auflösung so weit abdampft, bis die Verbindung als Ganzes zu verdampfen beginnt. Die so erhaltene Flüssigkeit ist farblos, von 1.77 spec. Gew., rauchend, ölig, sehr ätzend, verkohlt organische Stoffe. War sie durch Sättigung von Wasser mit Fluorborgas dargestellt worden, so läßt sie beim Erwärmen einen Theil desselben, als Fluorborgas, fahren, kocht dann erst weit über 100°, und destillirt als Ganzes unzersetzt über. Wird diese concentrirte Fluorborsäure mit Wasser verdünnt, so scheidet sich eine bestimmte Menge ($\frac{1}{4}$) der Borsäure, theils gallertartig, theils krystallinisch aus, und die Flüssigkeit kann nun betrachtet werden als eine Verbindung von Fluorborsäure mit Fluorwasserstoffsäure, oder als saure flusssaure Borsäure, insofern man die Borsäure als die Basis in dieser Verbindung betrachtet. Die Analogie des Fluorsiliciums und des Fluorbors hinsichtlich des Verhaltens beider zum Wasser ist demnach unverkennbar; der Unterschied ist bloß der, dass eine dem Wasser proportionale Fluorborsäure, d. h. eine solche, welche als aus Fluorborgas und Wasser bestehend betrachtet werden kann, wirklich existirt, während eine ähnliche Verbindung der Flußsäure mit Kieselsäure nicht hervorgebracht werden kann, vielmehr, wie wir gesehen haben, das Fluorsilicium durch Wasser *unter allen Umständen* in saure flusssaure Kieselsäure und in sich ausscheidende Kieselsäure sich zersetzt, wobei, wenn man die Flüssigkeit sammt dem Niederschlag erwärmt, wieder Fluorsiliciumgas und Wasser gebildet wird. Eine der sauren flusssauren Kieselsäure entsprechende Verbindung von Flußsäure und Borsäure ist diejenige, welche man erhält, wenn man die (wenn ich sie so nennen darf) neutrale, d. h. dem Wasser proportional zusammengesetzte Fluorborsäure mit Wasser verdünnt, wobei Borsäure sich ausscheidet, und eine saure flusssaure Borsäure gebildet wird. —

Das Fluorbor ist ebenso, wie das Fluorsilicium, geneigt, sich mit andern Fluormetallen zu verbinden. Diese Verbindungen erhält man am bequemsten auf die Weise, dass man die saure flusssaure Borsäure mit dem Metalloxyd sättigt. So erhält man z. B. Fluorbor-Fluorkalium, wenn man saure flusssaure Borsäure mit irgend einem in Wasser gelösten Kalisalz vermischt, als eine in kaltem Wasser sehr schwerlösliche, dem Fluorsiliciumkalium ähnliche Verbindung. Das Fluorborkalium, so wie das Fluorborgas selbst, lässt sich auf ähnliche Weise zur Darstellung des Bors anwenden, wenn es mit Kalium erhitzt wird, wie das Fluorsiliciumkalium und das Fluorsiliciumgas zur Darstellung des Siliciums. Man nimmt hier gleiche Theile Fluorborkalium und Kalium, und statt eines gläsernen Rohrs einen eisernen Cylinder. Zum Auswaschen des Bors bedient man sich einer Salmiakauflösung, weil reines Wasser das Bor auflösen und wegwaschen würde; den Salmiak entfernt man nachher durch Alkohol, welcher denselben auflöst. Uebrigens lässt sich aus der Borsäure selbst, wenn man sie mit Kalium glüht, wobei Bor und borsaures Kali gebildet wird, das Bor darstellen. Kieselsäure, auf ähnliche Weise behandelt, gibt kein genügendes Resultat; es scheint Weissglühhitze erfordert zu werden, wenn eine Zersetzung erfolgen soll, wobei kieselsaures Kali und Siliciumkalium gebildet wird.

4) Mit *Chlor* bildet das Bor eine gasförmige, mit *Schwefel* eine feste Verbindung. Beide werden direct dargestellt, indem man Bor in Chlorgas oder Schwefeldampf erhitzt.

Andere Elemente, namentlich elektronegative Metalle, d. h. solche, welche mit Sauerstoff vorzugsweise Säuren bilden, wie Wolfram, Molybdän, Titan, Tantal, zeigen sich dem Silicium und Bor darinn analog, dass sich ihre Fluorverbindungen, gerade wie Fluorsilicium und Fluorbor, sowohl mit Fluorwasserstoffsäure, als mit andern Fluormetallen verbinden. —

Auch die Schwefelwasserstoffsäure und die Cyanwasserstoffsäure bilden mit andern Schwefel- und Cyan-Verbindungen, z. B. Schwefelkohlenstoff, Schwefelkalium, Eisencyanid und Eisencyanür, Cyanzink, Cyankupfer u. s. f. Verbindungen, die denen des Fluorwasserstoffs mit Fluorsilicium, Fluorbor, Fluormetallen analog sind.

Alle diese Verbindungen kann man mit sauerstoffsäuren Salzen vergleichen, deren Sauerstoff durch Schwefel, Cyan, Fluor vertreten würde. — Ich werde bei den Salzen auf diesen Gegenstand zurückkommen.

Verbindungen der Metalle mit andern Elementen.

Da wir die Metalle, wegen des viel geringeren Interesses, das sie in Vergleichung mit den nicht-metallischen Elementen darbieten, nicht im Einzelnen betrachten, so wird es um so nothwendiger seyn, das Allgemeinere, was sich von denselben sagen lässt, ausführlicher anzugeben. — Um eine zusammenhängende Uebersicht über die chemischen Verhältnisse der Metalle geben zu können, muss Manches wiederholt oder wenigstens noch einmal kurz angedeutet werden, was bereits vorgekommen ist; dadurch wird ein gar zu häufiges, den Leser unangenehm störendes Verweisen auf das früher Gesagte vermieden.

So scharf auf den ersten Blick die metallischen Elemente durch ihre Undurchsichtigkeit, ihre Leitungsfähigkeit für Wärme und Elektrizität, durch die vorzugsweise basische Natur ihrer Verbindungen mit Sauerstoff, von den nicht-metallischen Elementen geschieden zu seyn scheinen, so finden doch bei näherer Betrachtung in den meisten dieser Beziehungen, Annäherungen zwischen diesen beiden Gruppen von Körpern an einander statt, die oft so bedeutend sind, dass man sich veranlasst finden kann, einzelne Körper aus der einen Gruppe in die andere zu versetzen, je nachdem man auf diesen oder jenen Charakter ein grösseres Gewicht legt.

1) Die *Undurchsichtigkeit* und der davon abhängende eigenthümliche *Glanz*, den man den *metallischen* nennt, ist ein die Metalle besonders charakterisirendes Merkmal, und doch kommt auch dieses den Metallen nicht ohne alle Einschränkung zu. — So ist das auf eine gewisse Weise dargestellte Uranmetall an den Kanten seiner Krystalle ein wenig durchscheinend; ein höchst feines Goldblättchen erscheint beim Durch-

Durchsehen ganz grün, wenn es gegen das Licht gehalten wird, lässt also die grünen Lichtstrahlen durch.

2) Die Eigenschaft, den *Wärmestoff* und die *Elektricität besser, als alle andere Körper, zu leiten*, ist für die Metalle das am meisten bezeichnende physische Merkmal. Unter den nicht-metallischen Körpern leitet z. B. die gemeine Kohle (nicht der Diamant) die Elektricität, sie ist dagegen ein sehr schlechter Wärmeleiter, und auch dem Durchgang der Elektricität leistet sie einen mehrere tausendmale grösseren Widerstand, als die schlechtesten Elektricitäts-Leiter unter den Metallen, wie Eisen, Platin. — Die Leitungsfähigkeit für Wärme sowohl als für Elektricität ist bei verschiedenen Metallen eine verschieden grosse.

Ausser diesen, die Metalle am meisten charakterisirenden physischen Eigenschaften, nemlich der Undurchsichtigkeit und Leitungsfähigkeit für Wärme und Elektricität, durch welche Eigenschaften die Scheidung der Metalle als einer besonderen, von den nicht-metallischen Elementen verschiedenen Abtheilung vorzugsweise begründet wird, haben wir noch andere physische Verhältnisse der Metalle zu betrachten, welche, theils weil sie auch bei einigen nicht-metallischen Körpern sich finden, theils weil sie bei den Metallen nicht allgemein angetroffen werden, als minder wesentliche zu betrachten sind. Sie sind folgende:

a) *Farbe*. Die meisten Metalle sind mehr oder weniger weiss oder grau; wenige zeigen eine andere Farbe, so das Gold eine gelbe, das Kupfer und Titan eine rothe. Aber auch die weissen und grauen lassen sich, durch die besondere Nuance von Farbe, grösstentheils von einander unterscheiden.

b) *Schmelzbarkeit*. Alle Metalle können geschmolzen werden, und behalten ihre Undurchsichtigkeit in dem geschmolzenen Zustand bei, aber die Temperatur, bei welcher sie schmelzen, ist bei ihnen oft ausserordentlich verschieden.

So schmilzt Quecksilber schon bei -39° , während z. B. Platin, Rhodium zum Schmelzen die stärkste Hitze erfordern, welche man durch Brennspiegel oder durch die mit Sauerstoffgas angeblasene Weingeist- oder Wasserstoffgas-Flamme, oder durch das Knallgasgebläse hervorbringt. — Beim Erkalten nehmen die geschmolzenen Metalle eine regelmässige Krystallform an, und man erhält sie in diesem Zustand, wenn man die erkaltete Rinde durchstösst, und das noch flüssige Innere auslaufen lässt. Diese krystallinische Textur kommt auch zum Vorschein, wenn man die zuerst erstarrte Oberfläche eines nach dem Schmelzen fest gewordenen, aber nicht gehämmerten Metalls, mittelst einer schwachen Säure auflöst, welche die nicht krystallinische Masse vorzugsweise vor der krystallisirten angreift; auf diese Weise wird das *moiré métallique* auf verzinnem Eisenblech hervorgebracht. Diese regelmässige Form zeigt sich auch sehr deutlich, wenn man verdünnte Metallaufösungen durch eine schwache voltasche Säule zersetzt, wobei sich das Metall an dem negativen Leiter in glänzenden Krystallen absetzt. Die Krystallformen der Metalle gehören in der Regel dem regulären (tessularischen) System an, es sind Würfel, reguläre Oktaëder u. s. f.; einige machen jedoch hievon eine Ausnahme, wie z. B. Antimon, Arsenik, also gerade solche, die in hohem Grade elektronegatif sind. Bei einer höheren Temperatur, als die ist, welche zum Schmelzen erfordert wird, verflüchtigen sich einige Metalle, andere verflüchtigen sich entweder nicht, oder nur bei einer ausserordentlich hohen Temperatur. — So verflüchtigen sich z. B. Kalium, Arsenik, Cadmium, Zink, Quecksilber, bei einer nicht sehr hohen Temperatur, während Silber erst bei einer durch Brennspiegel oder Sauerstoffgas hervorgebrachten Hitze kocht und in weissen Dämpfen sich erhebt, und Gold selbst bei dieser Hitze kaum ein wenig flüchtig ist.

c) *Schwere*. Man sah ehemals die Schwere als ein sehr charakteristisches Merkmal der Metalle an, und glaubte, dass sich dieselben durch ein beträchtlich grösseres specif.

Gewicht vor allen nicht-metallischen Elementen und deren Verbindungen auszeichnen; durch die Entdeckung des Kaliums und Natriums, welche beide Metalle leichter als Wasser sind, wurde man aber genöthigt, diese Meinung aufzugeben. Hinsichtlich der specif. Schwere finden bei den Metallen sehr grosse Verschiedenheiten statt; Kalium ist leichter als Wasser: Platin, der schwerste Körper, den man kennt, über 21 mal schwerer als Wasser. Uebrigens sind bei weitem die meisten Metalle schwerer, als die nicht-metallischen Elemente. (Vergl. S. 35.)

d) *Dehnbarkeit* und *Hämmerbarkeit*. Diese beiden Worte werden häufig in gleicher Bedeutung gebraucht. Mit den Worten *Dehnbarkeit*, *Streckbarkeit* bezeichnet man jedoch häufiger die Eigenschaft gewisser Metalle, sich zu Draht ziehen zu lassen; mit den Worten: *Hämmerbarkeit*, *Geschmeidigkeit*, die Eigenschaft derselben, durch den Schlag des Hammers oder den Druck des Walzwerks sich in dünne Blätter schlagen zu lassen. Obgleich Dehnbarkeit immer mit Hämmerbarkeit verbunden ist, so sollten doch beide unterschieden werden; denn die Metalle, welche am besten zu Draht sich ziehen lassen, sind nicht immer auch diejenigen, welche sich am besten auswalzen lassen; so lässt sich das Eisen zu sehr feinem Draht ausziehen, aber nicht in sehr dünne Blätter schlagen. Wird ein geschmeidiges Metall längere Zeit fortgehämmert, so bekommt es Risse und würde zuletzt ganz zerreißen; man muss es, um dieses zu vermeiden, zwischen hinein glühen und langsam erkalten lassen. Dieselbe Vorsicht muss bei einem Metall gebraucht werden, welches zu Draht gezogen wird. Während des Hammers entwickelt sich Wärme und das specif. Gewicht des Metalls wird vermehrt. Mehrere Metalle zerspringen unter dem Hammer und lassen sich pulvern; das Zink zerspringt bei heftigen Hammerschlägen, lässt sich aber durch behutsamen Druck, wobei es sein krystallinisches Gefüge verliert,

völlig ductil machen; die grösste Geschmeidigkeit zeigt es bei 100 bis 150°, ist dagegen bei 205° so spröde, dass man es zu Pulver stossen kann. — Man hat früher unpassenderweise die geschmeidigen Metalle *ganze*, die spröden, unter dem Hammer zerspringenden, *halbe* Metalle genannt.

e) *Zähigkeit*. Mit diesem Wort bezeichnet man die Eigenschaft, welche den strekbaren Metallen zukommt, im Zustand von Draht ein gewisses Gewicht zu tragen, ohne zu reissen. Die Möglichkeit, ein Metall zu hämmern oder zu Draht ziehen zu können, beruht zwar auf dieser Zähigkeit, aber die strekbarsten und hämmerbarsten Metalle sind desswegen nicht auch die zähesten; so ist z. B. Gold strekbarer als Eisen, aber weit weniger zähe. In Absicht auf Zähigkeit ergibt sich folgende Ordnung: Eisen, Kupfer, Platin, Silber, Gold, Zinn, Zink, Blei.

f) *Härte*. In dieser Beziehung finden sehr grosse Verschiedenheiten bei den Metallen, ja selbst bei einem und demselben Metall oder Metalllegirung unter verschiedenen Umständen statt. Die meisten Metalle sind bis auf einen gewissen Grad weich, und diese Eigenschaft macht es in Verbindung mit ihrer Zähigkeit möglich, sie zu Draht ziehen zu können. Alle bedeutend harte Metalle springen unter dem Hammer. — Wird Stahl (eine Verbindung von Eisen mit sehr wenig Kohle) glühend gemacht und dann *langsam* abgekühlt, so ist er weich und wenig härter als reines Eisen; wird er aber *rasch*, z. B. durch Eintauchen in Wasser, abgekühlt, so wird er bei weitem härter, elastischer und spröder als Eisen. Das umgekehrte Verhalten findet bei einer Legirung von Kupfer und Zinn statt; diese wird weich, wenn sie in glühendem Zustande durch Wasser abgekühlt wird, dagegen sehr hart, wenn sie nach dem Glühen langsam abgekühlt wird. — Blei ist so weich, dass es mit dem Nagel abgekratzt werden kann; Kalium ist bei 0° hart und brüchig, bei +19° weich, wie Wachs.

g) *Elasticität* und *Klang*. Diese Eigenschaften hängen von der Härte ab, denn nur harte Metalle sind in bedeutendem Grade elastisch und klingend. — Der Stahl wird erst elastisch

und klingend, wenn er glühend gemacht und *rasch* abgekühlt wird; das Glockenmetall, (Verbindung von Kupfer und Zinn) wenn es nach dem Glühen langsam abgekühlt wird. — Uebrigens besitzen doch die meisten Metalle diese beiden Eigenschaften in einem höheren Grade als andere feste Körper.

Die bisher betrachteten Eigenschaften der Metalle bezeichnet man gewöhnlich mit dem Namen der *physischen*, insofern sie sich auf keine Verbindungen der Metalle, wenigstens auf keine Verbindungen mit ponderabelen Körpern, beziehen.

Was nun die allgemeinen *chemischen* Eigenschaften der Metalle betrifft, so haben wir zu betrachten 1) das Verhalten der Metalle zu den bisher betrachteten nicht-metallischen Elementen, 2) das Verhalten derselben zu einander selbst.

A) *Verhalten der Metalle zu den nicht-metallischen Elementen.*

1) *Metalle und Sauerstoff.*

Ich habe schon oben (S. 34. 35.) angeführt, dass die Metalle in Beziehung auf ihr Verhalten zum Sauerstoff des Sauerstoffgases oder der atmosphärischen Luft in drei Abtheilungen gebracht werden können, und die Metalle namentlich bezeichnet, welche in einer jeden dieser Abtheilungen stehen. Die *erste Abtheilung* begreift diejenigen Metalle, welche sich mit dem Sauerstoff der Luft bei gewöhnlicher oder erhöhter Temperatur verbinden, und deren Oxyde durch blosse Einwirkung der Wärme nicht in Metall und Sauerstoffgas sich zersetzen. Die *zweite Abtheilung* begreift die Metalle, welche bei einer gewissen, bestimmten Temperatur sich mit dem Sauerstoff der Luft verbinden, deren Oxyde aber durch Einwirkung einer höheren Temperatur in Metall und Sauerstoffgas zersetzt werden. Die *dritte Abtheilung* umfasst diejenigen Metalle, welche sich mit dem Sauerstoff der Luft bei keiner Temperatur verbinden.

Ueber die erste Abtheilung ist noch folgendes zu bemerken. Einige Metalle dieser Abtheilung verbinden sich mit dem Sauerstoff des *trockenen* Sauerstoffgases bei der gewöhnlichen Temperatur, wie namentlich das Kalium und vielleicht auch das Mangan. Bei den meisten aber wird hierzu, wenigstens unter den gewöhnlichen Umständen, eine höhere Temperatur erfordert. Nur unter ganz besonderen Umständen verbrennen einige Metalle bei der gewöhnlichen Temperatur an der Luft und verbinden sich mit dem Sauerstoff, die sonst keine Veränderung erleiden. — Wenn namentlich die Oxyde des Eisens, Kobalts, Nickels, durch Wasserstoffgas bei einer Temperatur reducirt werden, welche noch nicht bis zum Glühen reicht, so wird das reducirte Metall pyrophorisch und entzündet sich an der Luft von selbst; wird aber bei der Reduction die Temperatur bis zum Glühen erhöht, so geht diese leichte Entzündlichkeit verloren. Bei einer, durch wenig erhöhte Temperatur bewirkten, Reduction werden die Theilchen des Metalls in eine so grosse Entfernung von einander gebracht, dass das so gebildete Metallskelet, nach Art der porösen Körper, eine bedeutende Menge von Luft verschluckt und verdichtet, wobei so viel Wärme frei wird, dass das Metall, welches sich in einem Zustand höchster mechanischer Vertheilung befindet, sich entzündet. Zwar könnte das während des Abkühlens in den Poren des Metallskelets verdichtete Wasserstoffgas einen Antheil an dieser Erscheinung haben: dass jedoch dieses nicht die einzige Ursache seyn könne, ergibt sich daraus, dass das reducirte Metall, wenn es in Wasser geworfen, dann herausgenommen und getrocknet wird, sich entzündet, so wie das Wasser hinreichend verdampft ist.

Einige Metalle, welche durch den Sauerstoff der Luft entweder gar nicht, oder nur bis auf einen gewissen Grad oxydirt werden, verbinden sich mit demselben, oder werden auf eine höhere Oxydationsstufe gebracht, wenn sie an der Luft in Berührung mit solchen Körpern geglüht werden, zu welchen ihre Oxyde Verwandtschaft haben. — So oxydirt sich das Iridium, an der Luft geglüht, nicht; wird es aber in Berüh-

zung mit Kali beim Zutritt der Luft geglüht, so bildet sich Iridiumoxydkali; so bildet sich beim Glühen von Chromoxyd mit Kali beim Zutritt der Luft, chromsaurer Kali; beim Glühen von Manganoxyd mit Kali, unter gleichen Umständen, mangansaurer Kali.

Mit Rücksicht auf die besondern Eigenschaften der salzfähigen Basen, welche die Metalle der ersten Abtheilung durch ihre Verbindung mit dem Sauerstoff bilden, kann man dieselben, wie oben ausführlich angegeben wurde, in drei Unterabtheilungen zerfallen. a) Metalle, die mit Sauerstoff Alkalien, b) Metalle, die mit Sauerstoff Erden bilden: *leichte Metalle*. c) Metalle, die mit Sauerstoff eigentliche Metalloxyde bilden: *schwere Metalle*.

Die Metalle lassen sich jedoch nicht blos auf die Weise oxydiren, dass man sie veranlasst, sich mit dem Sauerstoff des Sauerstoffgases oder der atmosphärischen Luft zu verbinden; sie entziehen den Sauerstoff auch mehreren Sauerstoffverbindungen, und werden auf diese Weise oxydirt; die Metalle der dritten Abtheilung können sogar nur durch den Sauerstoff solcher Sauerstoffverbindungen oxydirt werden. — Wir wollen die wichtigsten derselben näher betrachten.

a) *Das Wasser*. Nur solche Metalle, welche durch den Sauerstoff des Sauerstoffgases oder der atmosphärischen Luft oxydirt werden können, können auch durch das Wasser oxydirt werden; aber bei weitem nicht alle. Sämmtliche Metalle der zweiten und dritten Abtheilung lassen sich durch den Sauerstoff des Wassers nicht oxydiren; unter den Metallen der ersten Abtheilung werden diejenigen, welche mit Sauerstoff verbunden die Alkalien bilden, (1ste Unterabtheilung) durch das Wasser, unter Entwicklung von Wasserstoffgas, bei der gewöhnlichen Temperatur oxydirt; die Metalle, welche mit dem Sauerstoff die Erden bilden, (2te Unterabtheilung) werden durch das Wasser bei der gewöhnlichen Temperatur nicht oxydirt, wahrscheinlich aber bei hö-

herer Temperatur. Die übrigen Metalle der ersten Abtheilung, die schweren Metalle dieser Abtheilung, (dritte Unterabtheilung) werden durch das Wasser bei der gewöhnlichen Temperatur nicht oxydirt, und nur einige zersetzen dasselbe in der Rothglühhitze, wenn man Wasserdämpfe durch das glühende Metall leitet; diese sind: Mangan, Zink, Eisen, Zinn, Antimon, und vielleicht Cadmium. Mit Beihülfe einer Säure zersetzen jedoch diese Metalle das Wasser schon bei der gewöhnlichen, oder bei wenig erhöhter Temperatur. — So wird z. B. Eisen von verdünnter Schwefelsäure schon bei der gewöhnlichen Temperatur unter Wasserstoffgasentwicklung aufgelöst und schwefelsaures Eisenoxydul gebildet; die Säure selbst erleidet dabei keine Zersetzung. — Die Verwandtschaft der Säure zu dem Metalloxyd scheint in diesen Fällen die Zersetzung des Wassers zu begünstigen. Durch die vereinte Wirkung der Luft und des Wassers, oder, was auf dasselbe hinauskommt, durch feuchte Luft oder feuchtes Sauerstoffgas, werden nicht nur mehrere der so eben angeführten Metalle, namentlich das Eisen, Mangan, Zink, sondern selbst solche Metalle bei der gewöhnlichen Temperatur oxydirt, welche, wie das Blei, Kupfer, bei einer höhern das Wasser nicht zu zersetzen vermögen. — Die Neigung mancher Metalloxyde, sich mit Wasser zu Hydraten zu verbinden, so wie die Verdichtung, welche das Sauerstoffgas bei seiner Absorption durch Wasser erleidet, in welchem Zustand dasselbe geneigter seyn dürfte, sich mit dem Metall zu verbinden, möchte die Oxydation der Metalle in diesem Fall begünstigen.

b) *Die Säuren.* Wir hätten zunächst blos die Sauerstoffsäuren zu betrachten, insofern nur diese Sauerstoff an die Metalle abgeben können; mittelbar können jedoch auch die Wasserstoffsäuren zur Oxydation der Metalle beitragen, und in dieser Beziehung kommen auch die Wasserstoffsäuren in Betracht.

α) Sauerstoffsäuren.

Die Sauerstoffsäuren oxydiren die Metalle um so leichter, je geringer die Verwandtschaft des Radicals der Säure zu dem Sauerstoff, oder zu einem Theil des Sauerstoffs ist. Diejenigen Säuren, welche bei erhöhter Temperatur die ganze Menge oder einen Theil ihres Sauerstoffs fahren lassen, wie die Salpetersäure, die Schwefelsäure, werden daher zur Oxydation der Metalle vorzugsweise geeignet seyn; die theilweise desoxydirte Säure entweicht gasförmig, während das gebildete Metalloxyd mit einem Theil nicht zersetzter Säure zu einem Metallsalz sich verbindet. Diejenigen Säuren dagegen, welche durch höhere Temperatur nicht zersetzt werden, wie Borsäure, Phosphorsäure, Kohlensäure, und welche schon durch diesen Umstand zu erkennen geben, dass die Verwandtschaft ihres Radicals zu der ganzen Menge des Sauerstoffs, welche sie enthalten, eine sehr grosse ist, sind nur im Stande, die sehr leicht oxydirbaren Metalle, namentlich das Kalium und Natrium zu oxydiren, wobei ein Theil des Radicals entweder in Freiheit gesetzt wird, oder mit dem überschüssigen Metall sich verbindet, und das gebildete Metalloxyd mit einem Theil unzersetzter Säure in Verbindung tritt. — So bildet sich bei der Einwirkung des Kaliums auf Borsäure: Bor und borsaures Kali; auf Phosphorsäure: Phosphorkalium und phosphorsaures Kali; auf Kohlensäure: Kohle und Kali, oder, bei überschüssiger Kohlensäure, Kohle und kohlensaures Kali. — Die zusammengesetzten, organischen Säuren bewirken im Allgemeinen die Oxydation der Metalle nie durch ihren eigenen Sauerstoff, sondern blos, insofern sie die Zersetzung des Wassers veranlassen.

Unter den Sauerstoffsäuren werden die Salpetersäure und Schwefelsäure beinahe ausschliessend zur Oxydation der Metalle angewendet. Die *Salpetersäure* oxydirt und löst bei weitem die meisten Metalle auf; nur das Chrom, Wolfram, Tantal, Titan, Cerium, Rhodium, Iridium, Gold, Platin werden von dieser

Säure entweder gar nicht, oder nur äusserst wenig angegriffen; alle übrige Metalle werden durch dieselbe oxydirt, es bildet sich in der Regel ein salpetersaures Metallsalz, oder das Metall wird in seltenen Fällen (Zinn und Antimon) in ein in der Säure unlösliches Oxyd verwandelt, wenn die Salpetersäure in concentrirtem Zustand, oder bei Anwendung einer höheren Temperatur, einwirkte. Durch die Zersetzung der Salpetersäure bildet sich entweder Stickgas oder Stickoxydul- oder Stickoxyd-Gas, und sehr häufig auch, vermöge einer gleichzeitig erfolgenden Zersetzung des Wassers, salpetersaures Ammoniak.

Alle Metalle, welche durch die Salpetersäure nicht oxydirt werden, werden auch von der *Schwefelsäure* nicht angegriffen, und ausser diesen wird noch das Palladium und Uran, welche Metalle durch Salpetersäure oxydirbar sind, von der Schwefelsäure nicht oxydirt; alle übrige Metalle lassen sich durch die Schwefelsäure oxydiren. Die sehr leicht oxydirbaren Metalle, Kalium und Natrium, werden durch das in der concentrirten Schwefelsäure enthaltene Wasser bei der gewöhnlichen Temperatur augenblicklich, unter Entwicklung von Wasserstoffgas und Bildung von schwefelsaurem Metalloxyd oxydirt; auf andere Metalle, die weniger leicht als diese, aber doch auch leicht oxydirbar sind, wie Zink, Eisen u. s. f., wirkt die *concentrirte* Schwefelsäure (verdünnte löst sie bekanntlich unter Wasserstoffgas-Entwicklung sehr leicht auf) bei der gewöhnlichen Temperatur sehr langsam ein, indem auch hier das Metall nicht durch den Sauerstoff der Säure, sondern durch den Sauerstoff des in der Säure enthaltenen Wassers oxydirt, mithin Wasserstoffgas entwickelt wird; bei höherer Temperatur erst, z. B. bei $+200^{\circ}$, wird die Säure selbst zersetzt, es entwickelt sich schwefligsaures Gas und ein schwefelsaures Metallsalz wird gebildet; dann scheint fast gar kein Wasser mehr zersetzt zu werden, denn nur im Anfang entwickelt sich Was-

serstoffgas, später blos schwefligsaures Gas. Alle Metalle, welche das Wasser nicht zersetzen, wie z. B. Kupfer, Quecksilber, Silber, werden durch die Schwefelsäure blos bei erhöhter Temperatur, unter Entwicklung von schwefligsaurem Gas, oxydirt.

β) Wasserstoffsäuren.

Die Wasserstoffsäuren, welche, insofern sie keinen Sauerstoff enthalten, die Metalle nicht oxydiren können, scheinen im Allgemeinen die Oxydation einiger derselben dadurch zu befördern, dass sie die Zersetzung des Wassers begünstigen. Die Salzsäure namentlich löst nur diejenigen Metalle, unter Wasserstoffgasentwicklung, auf, welche das Wasser zersetzen; die Annahme scheint daher mehr für sich zu haben, dass in diesen Fällen das Wasser, und nicht die Säure zersetzt werde, d. h. dass das entwickelte Wasserstoffgas von dem Wasser, und nicht von der Salzsäure herstamme, und dass ein salzsaures Metalloxyd, nicht ein Chlormetall entstehe: denn im andern Fall sollte man erwarten dürfen, dass auch solche Metalle, welche, wie das Kupfer, Wismuth u. s. f. das Wasser nicht zersetzen, von der Salzsäure aufgelöst werden, was nicht der Fall ist. — Die Flusssäure dagegen löst auch solche Metalle, die das Wasser nicht zersetzen, wie Tantal, unter Wasserstoffgasentwicklung auf, und auch das Silicium, welches durch Wasser nicht oxydirt werden kann, löst sich in der Flusssäure unter Wasserstoffgasentwicklung auf; die Auflöslichkeit dieser Körper in Flusssäure scheint daher von ihrer Neigung, sich mit dem Radical dieser Säure zu verbinden, abzuhängen; und wenn gleich auf diese Weise eine Oxydation der Metalle nicht unmittelbar bewirkt wird, so wird sie doch mittelbar möglich gemacht, insofern ein solches Fluormetall entweder durch Zersetzung des Wassers in ein fluorwasserstoffsaures Metalloxyd verwandelt wird, oder doch das in demselben enthaltene Me-

tall durch Zusatz eines andern oxydirten Körpers, dessen Radical sich mit dem Fluor verbindet, oxydirt werden kann. Ausserdem löst die Fluorwasserstoffsäure, wenn sie mit Salpetersäure gemischt wird, unter Entwicklung von Salpetergas, Körper auf, die weder die Salpetersäure noch die Flusssäure für sich auflösen, wie namentlich geglihtes Silicium, metallisches Titan. Es scheint, dass hiebei der Wasserstoff der Flusssäure mit einem Theil Sauerstoff der Salpetersäure zu Wasser, und das Fluor mit dem Metall zu Fluormetall sich verbindet.

c) *Metalloxyde*. Die Metalle lassen sich auch durch die Oxyde anderer Metalle oxydiren, theils indem sie mit denselben erhitzt werden, theils indem sie in eine Flüssigkeit gebracht werden, welche dieses Metalloxyd aufgelöst enthält; in dem ersten Fall hängt der Erfolg bisweilen von der Temperatur ab. — So wird Kalium fast durch alle Metalloxyde, mit welchen es erhitzt wird, oxydirt und in Kali verwandelt; aber das Eisenoxydul verwandelt zwar das Kalium bei wenig erhöhter Temperatur in Kali, während umgekehrt das Eisen bei der Schmelzhitze des Gusseisens durch das Kali in Eisenoxydul verwandelt wird, wobei die Verflüchtbarkeit des Kaliums die Zersetzung des Kalis mit zu bedingen scheint. — Wenn man in die Auflösung eines Metalloxydes in einer sauren oder alkalischen Flüssigkeit ein anderes Metall legt, welches zu dem Sauerstoff eine grössere Verwandtschaft hat, als das aufgelöste, und dessen Oxyd zugleich auflöslich ist in der Säure oder dem Alkali, welche das erstere aufgelöst halten, so verbindet sich das hineingelegte Metall mit dem Sauerstoff des aufgelösten, welches nun metallisch ausgeschieden wird. — So bildet sich, wenn man in eine Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd metallisches Eisen oder Zink bringt, schwefelsaures Eisenoxydul oder Zinkoxyd, und das Kupfer wird metallisch ausgeschieden; so wird ferner Zink durch den Sauerstoff des in Kali aufgelösten Bleioxyds oxydirt, und das Blei metallisch ausgeschieden, während das gebildete Zink-

oxyd in der Kalilauge sich auflöst; Eisen dagegen lässt sich, seiner grösseren Verwandtschaft zum Sauerstoff ungeachtet, durch den Sauerstoff des Bleioxyds auf diese Weise nicht oxydiren, weil das Eisenoxydul in Kalilauge nicht auflöslich ist.

d) *Salze*. Nur solche Salze, welche Sauerstoffsäuren enthalten, in denen der Sauerstoff lose gebunden ist, und welche die Säure in höherer Temperatur nicht unzersetzt zurückzuhalten vermögen, wie namentlich die salpetersauren und chloresaurer Salze, oxydiren die Metalle, mit welchen sie erhitzt werden; bei den salpetersauren Salzen wird diese Oxydation noch überdiess durch die Verwandtschaft der Basis zu dem gebildeten Metalloxyd häufig begünstigt. — Rhodium und Iridium, welche sich auf nassem Wege nicht oxydiren lassen, werden durch Erhitzen mit salpetersaurem Kali oxydirt, dergleichen Chrom, Tantal, Titan, welche durch Kochen mit Salpetersäure nicht oxydirt werden. Arsenik, Antimon u. s. f. verpuffen, mit chloresaurem Kali gemengt, sowohl durch Erhitzung, als oft auch durch den Stoss. — Durch schwefelsaure Salze können die Metalle nur dann in höherer Temperatur oxydirt werden, wenn das Salz, für sich erhitzt, die Säure fahren lässt. — So wirken die neutralen schwefelsauren Alkalien, die in höherer Temperatur die Säure nicht fahren lassen, in der Glühhitze nicht oxydierend auf Metalle ein, wohl aber die schwefelsauren Erden und die meisten schwefelsauren schweren Metalloxyde, weil sie durch höhere Temperatur in Säure und Metalloxyd zersetzt werden.

e) Mittelbar endlich lassen sich bei weitem die meisten Metalle auf die Weise oxydiren, dass man sie mit *Chlor* (oder auch mit Brom oder Jod) verbindet; es entstehen Chlormetalle, die in der Regel im Wasser auflöslich sind. Nimmt man an, dass diese Chlormetalle als *salzsaure Metalloxyde* im Wasser sich auflösen, so würden in diesem Falle die Metalle durch den Sauerstoff des Wassers oxydirt; nimmt man dagegen an, dass die Chlormetalle *als solche* im Wasser sich lösen, so würde die Oxydation der Metalle erst durch

Zusatz einer andern Salzbasis, z. B. des Kalis, hervorgebracht, indem der Sauerstoff des Kalis mit dem Metall zu Metalloxyd, und das Kalium mit dem Chlor zu Chlorkalium sich verbände. — Auf diese Weise lässt sich z. B. das Gold und Platin, auf welche kochende Salpetersäure und Schwefelsäure keine Einwirkung zeigt, oxydiren, indem man das erstere dieser Metalle mit Chlor erhitzt, oder indem man beide mit wässrigem Chlor oder einer Mischung von Salpetersäure und Salzsäure (Königswasser) erwärmt.

In dem bisher Angeführten wurden die allgemeinen Methoden angegeben, durch welche die Metalle oxydirt werden können, wobei das Metalloxyd entweder sogleich isolirt erhalten wird, wie bei der Oxydation durch Sauerstoffgas oder durch Wasser ohne Zusatz einer Säure, oder das gebildete Metalloxyd in Verbindung mit einer Säure (was der gewöhnlichere Fall ist) oder mit einer Basis, tritt. In den ersten der beiden letzteren Fälle lässt sich das Metalloxyd theils dadurch isolirt darstellen, dass man eine stärkere Basis zusetzt, welche sich mit der Säure verbindet und das Metalloxyd niederschlägt, theils dadurch, dass man die mit dem Metalloxyd verbundene Säure durch eine höhere Temperatur verjagt. — So werden namentlich durch kaustisches Kali die Metalloxyde aus ihren Auflösungen in Säuren, gewöhnlich in Verbindung mit Wasser, als *Hydrate* niedergeschlagen, aus welchen das Wasser durch Erhitzen verjagt werden kann; auch kohlen-saures Kali kann in der Regel angewendet werden: das Metalloxyd fällt dann in Verbindung mit Kohlensäure nieder, welche durch Glühen ausgetrieben werden kann. Eine der am häufigsten angewendeten Methoden, die Metalloxyde isolirt darzustellen, ist aber die, dass man das Metall in Salpetersäure auflöst, die Auflösung abdampft, und das trockene salpetersaure Salz glüht. Alle Metalle, welche sich in Salpetersäure auflösen, und deren Oxyde durch eine höhere Temperatur nicht zersetzt werden, lassen sich auf diese Weise in Oxyd verwandeln. Zugleich gibt diese Methode ein sehr einfaches Mittel an die Hand, die Zusammensetzung der Metalloxyde zu bestimmen, indem

die Gewichtszunahme, welche eine gegebene Menge von Metall bei dieser Operation erleidet, dem zu dem Metall hinzugekommenen Sauerstoff entspricht. — Auch die meisten schwefelsauren Metallsalze werden durch Glühen in entweichende Schwefelsäure oder schwefligsaures Gas und Sauerstoffgas, und zurückbleibendes Metalloxyd zersetzt; aber theils wird zur Verjagung der Schwefelsäure eine weit höhere Temperatur erfordert, als zur Verjagung der Salpetersäure, theils bleibt oft ein kleiner Theil Schwefelsäure mit dem Metalloxyd verbunden zurück, welcher durch Hitze nicht ausgetrieben werden kann; überdiess lassen sich die schwefelsauren Alkalien nicht, wie es bei den salpetersauren der Fall ist, durch Hitze zersetzen. — Es versteht sich von selbst, dass die Metalloxyde aus ihren Verbindungen mit feuerfesten Säuren, wie Borsäure, Phosphorsäure, durch Hitze nicht ausgeschieden werden können.

Die Veränderungen, welche die Metalle bei ihrer Verbindung mit Sauerstoff im Allgemeinen erleiden, sind folgende: Ihr Glanz, ihr Zusammenhang, ihre Hämmerbarkeit, ihre Zähigkeit, kurz alle die physischen Eigenschaften, welche sie als metallische Elemente charakterisiren, sind verloren gegangen: man findet sie in einen erdartigen, weissen oder gefärbten Körper verwandelt. Ihr absolutes Gewicht zeigt sich vergrößert, dagegen ist das speciische Gewicht bei weitem der meisten Metalloxyde (mit Ausnahme der Oxyde des Kaliums und Natriums) geringer als das der Metalle, aus welchen sie entstanden sind.

Bisher war nur von den Methoden die Rede, durch welche die Metalle überhaupt oxydirt werden können. Es findet nun aber der wichtige Umstand statt, von dem ebenfalls schon mehrmals die Rede gewesen ist, dass die meisten Metalle mit dem Sauerstoff in mehr als einem Verhältniss sich verbinden und verschiedene Oxyde bilden können. Es ist bereits bemerkt worden, dass die Metalle nicht immer durch eine jede der angegebenen Methoden oxydirt werden können, dass z. B. die edlen Metalle nicht durch das Sauerstoffgas, Gold und Platin nicht durch Salpetersäure,

Rhodium und Iridium, Chrom, Tantal, Titan, Zirconium nicht durch Königswasser oxydirt werden können; es muss nun noch zugesetzt werden, dass die verschiedenen Oxyde eines Metalls, theils durch verschiedene Methoden der Oxydation, theils durch eine und dieselbe Methode, aber unter verschiedenen Umständen, dargestellt werden können. — So kennt man bei dem Blei mit Bestimmtheit 3 Oxydationsstufen, ein gelbes, rothes und braunes Oxyd, von denen das gelbe die geringste, das braune die grösste Menge von Sauerstoff enthält; die beiden ersteren werden durch Erhitzen des Bleis an der Luft erhalten, das gelbe bildet sich immer bei sehr hoher Temperatur, indem das rothe bei dieser Temperatur in gelbes und in Sauerstoffgas sich zersetzt; das rothe bildet sich, wenn man das gelbe längere Zeit an der Luft bis zum *Dunkelrothglühen* erhitzt; das braune bildet sich auf diese Weise gar nicht, sondern wird hauptsächlich erhalten bei der Einwirkung von Salpetersäure auf das rothe, wobei gelbes sich bildet, das sich mit der Salpetersäure verbindet. — Das Quecksilber bildet mit Sauerstoff ein schwarzes, mit mehr Sauerstoff ein rothes Oxyd; nur das rothe bildet sich beim Erhitzen des Quecksilbers an der Luft; beide bilden sich bei der Einwirkung der Salpetersäure oder Schwefelsäure auf Quecksilber; das schwarze bei überschüssigem Quecksilber, das rothe bei überschüssiger Säure, die in höherer Temperatur auf das Metall einwirkt. — Einige Metalle scheinen sich mit dem Sauerstoff nur in einem einzigen Verhältniss verbinden zu können, wenigstens kennt man bis jetzt bei den Metallen der Erden nur eine einzige Oxydationsstufe.

Was die Natur der verschiedenen Oxyde betrifft, so sind, wie oben (S. 56. ff.) ausführlich erörtert wurde die meisten derselben *Salzbasen*, d. h. sie können sich mit Säuren zu Salzen verbinden; andere sind selbst Säuren, und noch andere sind weder Salzbasen noch Säuren, sondern Suboxyde oder Superoxyde.

Die Metalle halten in ihren verschiedenen Oxydationsstufen die verschiedenen Portionen von Sauerstoff mit verschiedener Kraft gebunden, und man kann nicht sagen, dass die

die höchste oder die niedrigste Oxydationsstufe immer auch diejenige sey, in welcher die stärkste chemische Verwandtschaft zwischen dem Metall und dem Sauerstoff statt findet. So verlieren die Superoxyde sehr leicht, durch Einwirkung von Säuren oder einer höheren Temperatur, diejenige Portion Sauerstoff, welche das Oxyd zu einem Superoxyd macht, und verwandeln sich dabei in Oxyde. Auch die metallischen Säuren erhalten nur durch ihre Verbindung mit Salzbasen einen grösseren Bestand, isolirt verlieren sie mehr oder weniger leicht diejenige Portion Sauerstoff, welche ihre saure Natur bedingt: die Chromsäure z. B. wird durch höhere Temperatur in Chromoxydul und Sauerstoffgas zersetzt, eben so die Arsensäure; die Mangansäure zersetzt sich noch viel leichter. Die Suboxyde verwandeln sich bei Einwirkung von Säuren in Metall und Oxyd. Wenn ein Metall 2 Oxyde bildet, welche beide Salzbasen sind, so ist es bald die niederere, bald die höhere Oxydationsstufe, in welcher die Verbindung desselben mit dem Sauerstoff die kräftigste ist; so ist es bei dem Quecksilber, dem Kupfer, die höhere; bei dem Eisen dagegen scheint es die niederere zu seyn.

Die Verbindungen der Metalle mit dem Sauerstoff sind von mehr oder weniger lebhaften *Verbrennungs-Erscheinungen* begleitet. Wenn die Verwandtschaft des Metalls zu dem Sauerstoff eine sehr grosse ist, so erfolgt die Verbindung unter lebhafter Licht- und Wärme-Entwicklung, auch wenn das Metall nicht unmittelbar durch Sauerstoffgas, sondern durch den in einem andern Oxyd enthaltenen Sauerstoff oxydirt wird. — So oxydirt sich Kalium auf Kosten der meisten oxydirten Körper unter Wärmeentwicklung, die sich bisweilen zu der lebhaftesten Verbrennungserscheinung steigert. Eisenoxydul und Manganoxydul verwandeln das Kalium ohne, Eisenoxyd und Manganoxyd dagegen mit Feuererscheinung in Kali, weil der Sauerstoff, wenn er sich weniger innig mit Körpern verbindet, von der in ihm enthaltenen Wärmemenge nicht so viel abgibt, als wenn er eine innigere Verbindung eingeht, die Portion Sauerstoff aber, welche das Eisenoxydul in Eisenoxyd verwandelt, weniger innig mit dem Eisen verbunden ist, als diejenige, welche das Eisen in Eisenoxydul verwandelt. — Dass diejenigen

Metalle, welche flüchtig sind, wie Zink, Arsenik, an der Luft und im Sauerstoffgas mit *Flamme* brennen, wurde oben schon angeführt.

Den Process, durch welchen einem mit Sauerstoff verbundenen Metall der Sauerstoff wieder entzogen, und das Metall in den metallischen Zustand zurückgeführt wird, nennt man, wie ebenfalls schon bemerkt wurde, *Reduction*. Vieles von dem, was über die verschiedenen Methoden, die Metalle zu oxydiren, angeführt worden ist, weist zugleich auf die Mittel hin, den Metalloxyden den Sauerstoff zu entziehen. So lässt sich im Voraus erwarten, dass diejenigen Metalloxyde, deren Metalle durch Erhitzen an der Luft nicht oxydirt werden können, (edle Metalle) durch eine bloss höhere Temperatur reducirt werden; es ergibt sich ferner, dass diejenigen Metalloxyde, deren Metalle den edlen sich anschliessen; wie Quecksilber, Palladium u. s. f., gleichfalls durch eine Temperatur zersetzt werden, welche diejenige übersteigt, bei welcher sie sich gebildet hatten; dass aus Metallauflösungen die Metalle metallisch niedergeschlagen werden durch andere Metalle, welche eine grössere Verwandtschaft zum Sauerstoff haben, wie Goldoxyd aus seinen Auflösungen durch Silber metallisch niedergeschlagen wird, Silberoxyd durch Quecksilber, Quecksilberoxyd durch Wismuth, Wismuthoxyd durch Kupfer, Kupferoxyd durch Zinn, Zinnoxid durch Zink u. s. f. Bei dieser letzten Art von Reduction wirkt noch ein anderer Umstand, als die grössere Verwandtschaft des in die Auflösung tretenden Metalls zum Sauerstoff, mit; das reducirende Metall bedeckt sich nemlich mit einer dünnen Haut des reducirten, und durch die Berührung dieser beiden heterogenen Metalle tritt ein elektrischer Process ein, wobei das reducirende Metall positiv, das reducirte negativ elektrisch ist. Dieser elektrische Process bewirkt nun eine Zersetzung des aufgelösten Metallsalzes, unabhängig von der verschiedenen Affinität des reducirenden

und des reducirten Metalls zum Sauerstoff, wobei das Metall des Metallsalzes an dem negativen Pol sich ansammelt, die Säure und der Sauerstoff aber mit dem reducirenden Metall sich verbindet, ganz auf dieselbe Weise, wie aus einer verdünnten Auflösung von Kupfer, die auf ein polirtes Platinblech ausgegossen ist, sogleich metallisches Kupfer auf das Platin an den Stellen niedergeschlagen wird, wo dasselbe mit einem Zinkstab berührt wird. — Auf ähnliche Weise werden aus ihren Auflösungen in Kalilauge: Bleioxyd, Zinnoxid durch Zink, Telluroxyd durch Zinn; Kupferoxyd aus seiner Auflösung in Ammoniak durch Zink, metallisch niedergeschlagen, weil Zinnoxid und Zinkoxyd in Alkalien auflöslich sind.

Die allgemeinste Methode, den Metalloxyden den Sauerstoff zu entziehen, ist aber die, dass man andere Körper, welche eine grössere Verwandtschaft zum Sauerstoff haben, als das Metall, bei mehr oder weniger erhöhter Temperatur auf die Metalloxyde einwirken lässt. Diese Körper werden hierzu um so tauglicher seyn, je weniger sie selbst geneigt sind, mit dem Metall sich zu verbinden. Der *Wasserstoff*, der nur mit sehr wenigen Metallen, und zwar nur unter besondern Umständen, Verbindungen eingeht, ist eines der vorzüglichsten Mittel, die Metalle aus ihrer Verbindung mit Sauerstoff rein darzustellen. Das Metalloxyd wird zu diesem Ende in einer gläsernen, oder, wenn eine sehr hohe Temperatur erfordert wird, in einer porzellanenen Röhre erhitzt, durch welche Wasserstoffgas durchgeleitet wird, das zuvor durch eine mit geschmolzenem Chlorcalcium gefüllte Röhre hindurchgeht, um getrocknet zu werden; das andere Ende der Glas- oder Porzellan-Röhre wird mit einem Kork verschlossen, in welchen eine sehr enge, an beiden Enden offene, gläserne Röhre eingepasst ist. Der Wasserstoff verbindet sich mit dem Sauerstoff des Oxyds zu Wasser, welches theils in dem überschüssigen Wasserstoffgas verdampft und fortgeführt wird, theils in der engen Röhre sich verdichtet. Sobald diese in-

20..

wendig trocken wird, entfernt man das Feuer und lässt die Röhre, in welcher die Reduction vorgenommen wird, erkalten, indess beständig trockenes Wasserstoffgas durchstreicht, bis der Apparat ganz kalt ist. Das Metall ist nun reducirt, aber selten war die Hitze so stark, dass es geschmolzen ist. Alle Metalle, welche zu dem Sauerstoff eine geringere Verwandtschaft haben, als das Eisen, werden auf diese Weise durch den Wasserstoff reducirt; die Alkalien und Erden aber, so wie die Zink-, Cerium-, Titan-, Mangan-, Tantal-, Chrom-, Vanadin-Oxyde werden nicht durch Wasserstoff zu Metall reducirt.

Der Körper, dessen man sich zur Reduction der Metalloxyde am gewöhnlichsten, und im Grossen immer bedient, ist die *Kohle*. Durch die Kohle lassen sich nicht nur alle diejenige Metalloxyde reduciren, welche durch den Wasserstoff reducirt werden, sondern ausserdem noch mehrere andere, welche durch den Wasserstoff nicht reducirt werden, wie alle so eben angeführte Metalloxyde und sogar einige Alkalien. Ja selbst die Erden werden durch die Kohle reducirt, wenn man sie in Berührung mit einem andern Metall oder leichter reducirbaren Metalloxyd erhitzt, wobei dieses durch seine Neigung, sich mit dem Radical der Erde zu verbinden, zur Reduction der Erde mitwirkt. So erhält man durch Weissglühen eines Gemenges von Beryllerde, Eisen oder Eisenoxyd, und Kohle, kohlenstoffhaltiges Beryllium-Eisen. Bei dieser Reduction durch Kohle verbindet sich der Sauerstoff des Metalloxyds mit der Kohle in der Regel zu Kohlenoxydgas, wenn die Verwandtschaft des Metalls zum Sauerstoff nicht zu gering ist, in welchem Fall viel kohlen-saures Gas sich bildet; und auch bei grösserer Verwandtschaft des Metalls zum Sauerstoff bildet sich, besonders anfangs, etwas kohlen-saures Gas.

Im Grossen werden alle Reductionen der Metalloxyde mit-
telst Kohle bewerkstelligt; so werden das Eisen, das Zink, das
Zinn aus ihrer Verbindung mit Sauerstoff durch Glühen mit Kohle

dargestellt. Bei Versuchen im Kleinen verrichtet man diese Operation in feuerfesten Thontiegeln, namentlich in hessischen Tiegeln, welche bei einer sehr grossen Unschmelzbarkeit den Vortheil gewähren, dass sie die grössten Wechsel der Temperatur ertragen, ohne zu springen. Entweder wird das Metalloxyd mit Kohle gemengt in den Tiegel gebracht, und dieser mit einem Deckel von derselben Masse, oder mit einem umgekehrten ähnlichen Tiegel zugedeckt und die Zwischenräume mit feuerfestem Thon verklebt; oder man füllt den Tiegel mit einem passenden Stück Kohle aus, bohrt in diese ein Loch, welches hinreichend gross ist, um das, nicht mit Kohle gemengte, Metalloxyd aufzunehmen, verschliesst das Loch mit einem Propf aus Kohle und den Tiegel selbst mit einem Deckel oder andern Tiegel, wie zuvor. Das Metalloxyd wird hier reducirt, ohne dass es mit der Kohle gemengt zu werden nöthig hätte. Häufig füttert man den Tiegel inwendig mit Kohlenpulver aus, indem man dieses mit ganz wenig Leinsaamenmehl oder mit etwas angerührtem Thon mengt, und mit Wasser zu einem steifen Teig anmacht. Der Deckel des Tiegels hat gewöhnlich in seiner Mitte einen kleinen viereckigen Ansatz, durch welchen eine feine Oeffnung schief hindurchgeführt ist, damit die sich entwickelnden Gasarten einen Ausweg finden. Gewöhnlich wird dann noch ein Flussmittel zugesetzt, welches einen zweifachen Nutzen hat: 1) die Einwirkung der Luft auf das geschmolzene Metall, wodurch dasselbe an seiner Oberfläche sich wieder oxydiren würde, zu verhindern; 2) zu bewirken, dass die reducirten Metalltheile sich zu einem Klumpen sammeln; durch die Bewegung nemlich, welche die sich entwickelnden Gase in dem geschmolzenen Flussmittel hervorbringen, bekommen die zerstreuten metallischen Theile Gelegenheit, sich mit einander zu vereinigen. Als Flussmittel gebraucht man gewöhnlich ein metallfreies Glas, bisweilen mit Flussspath; seltener wird der kostspieligere Borax angewendet. Man befestigt den Tiegel auf einer kleinen irdenen cylindrischen Unterlage mittelst feuerfesten Thons und erhitzt denselben in einer Esse, die durch einen Blasebalg angefacht wird, entweder mit Holzkohlen, oder mit Steinkohlen, welche eine grössere, oder mit abgeschwefelten Steinkohlen (Coaks), welche die stärkste Hitze geben, —

Ein grosser Uebelstand bei diesen Reductionen mittelst Kohle ist aber der, dass man die Metalle in den meisten Fällen mit Kohlenstoff verunreinigt erhält, wodurch ihre Eigenschaften bisweilen sehr modificirt werden, wie dieses bei dem Eisen auf die ausgezeichnetste Weise der Fall ist. Auch der angewandte Fluss gibt Veranlassung zu Verunreinigung; durch einen Fluss von reinem Glas kann das Metall durch Silicium, durch einen Fluss von grünem Glas, durch Silicium, Eisen und Aluminium, durch einen Fluss, der Borax enthält, durch Bor verunreinigt werden. Diese Verunreinigungen kann man, wenigstens dem grössten Theil nach, dadurch vermeiden, dass man dem Metalloxyd nicht mehr Kohle beimengt, als zu seiner Reduction erfordert wird; aus dem bekannten Sauerstoffgehalt des Metalloxyds berechnet man nemlich die Menge der Kohle, welche mit dem Sauerstoff Kohlenoxydgas bilden würde. Da jedoch leicht auch etwas kohlensaures Gas sich bildet, in welchem Fall eine geringere Menge von Kohle bei der Reduction verbraucht wird, so nimmt man lieber, um jeden Ueberschuss von Kohle zu vermeiden, etwas weniger Kohle, als zur Bildung von Kohlenoxydgas erfordert würde. Auf diese Weise wird dann nicht nur eine Verunreinigung des Metalls mit Kohle, sondern auch mit Silicium, Aluminium, Bor u. s. f. verhütet, weil das leichter reducirbare Metalloxyd alle Kohle verzehrt, bevor diese auf solche schwer reducirbare Körper, wie Kieselerde, Alaunerde, reducirend einwirken konnte.

Ausser dem Wasserstoff und der Kohle ist es vorzüglich das leicht oxydirbare *Kalium*, dessen man sich zur Reduction der Metalloxyde auf trockenem Wege, jedoch nur in seltenen Fällen, bedient. Den Ueberschuss des Kaliums entfernt man dann durch Wasser, welches, unter Entwicklung von Wasserstoffgas, dasselbe in Kali verwandelt. — Häufig bedient man sich übrigens zur Reduction des sogenannten schwarzen Flusses, d. h. eines Gemenges von Kohle und

kohlensaurem Kali. Dieser wirkt nicht bloß durch seinen Gehalt an Kohle reducirend, sondern auch durch die Kaliumdämpfe, welche sich aus demselben in hoher Temperatur entwickeln, und dadurch, dass sie die ganze Masse durchdringen, die Reduction durch Kohle sehr kräftig unterstützen. — Dass übrigens, je nach Verschiedenheit der Temperatur, ein Metall bald reducirend, bald oxydirend auf ein anderes einwirken kann, dass namentlich das Eisenoxyd von Kalium bei wenig erhöhter Temperatur, Kali dagegen von Eisen in der Weissglühhitze reducirt wird, wurde schon angeführt.

Noch gibt es einige besondere Arten von Reduction der Metalloxyde, die nur auf wenige Fälle sich beziehen. So werden einige von den edlen Metallen durch das bloße Sonnenlicht reducirt, — namentlich scheidet sich aus einer neutralen Goldauflösung auf der Oberfläche und an der der Sonne zugekehrten Seite metallisches Gold aus, was jedoch aus einer Trennung des Goldes vom Chlor erklärt werden müsste, insofern angenommen würde, dass das Chlorgold als solches sich im Wasser löse; — so werden mehrere edle Metalle aus ihren Auflösungen in Säuren durch die Oxydulsalze des Eisens und Zinns dadurch reducirt, dass sich das Oxydul durch den Sauerstoff des edlen Metalls in Oxyd verwandelt, welches dann zu der Säure, mit welcher es verbunden war, noch diejenige aufnimmt, welche dem Oxyd des edlen Metalls angehörte. — Das Gold z. B. wird aus seinen Auflösungen durch schwefelsaures Eisenoxydul metallisch niedergeschlagen und rein erhalten; die Zinnoxidauflösungen lassen sich hierzu nicht so gut anwenden, weil das gebildete Zinnoxid in Säuren wenig auflöslich ist und zugleich mit dem Metall niederfällt; — so werden mehrere leicht reducirbare Metalle, wie Silber, Gold, Quecksilber, Kupfer aus ihren Auflösungen in Säuren durch Phosphor sowohl als durch phosphorige Säure, Bleioxyd aus seiner Auflösung in Kalilauge durch Phosphor metallisch niedergeschlagen.

Endlich bietet noch die voltasche Säule durch die näch-

tige Kraft, mit welcher sie Verbindungen trennt, ein Mittel zur Reduction der Metalloxyde dar. Hiebei kommt in Betracht, dass 1) die Oxyde in vollkommen trockenem Zustand das elektrische Fluidum zu wenig leiten, und aus diesem Grunde nicht zersetzt werden, und dass, 2) wenn solche Oxyde in einer Auflösung sich befinden, auch in dem Falle keine Zersetzung eintritt, wenn die Verwandtschaft des Metalls zum Sauerstoff sehr gross ist, weil dann die ganze Kraft der Säule in der Zersetzung des Wassers sich erschöpft. Daher kommt es, dass vollkommen trockenes Kali nicht reducirt wird, sondern blos, wenn es leicht befeuchtet ist, dass es dagegen gleichfalls nicht reducirt wird, wenn es sich in verdünnter wässriger Lösung befindet; daher kommt es, dass Alaunerde, Beryllerde, Yttererde, Kieselerde u. s. f. unter keinerlei Umständen zersetzt werden, weil sie im Wasser völlig unauflöslich sind, und wenn sie durch Säuren oder Alkalien auflöslich gemacht werden, die Wirkung der Säule auf Zersetzung des Wassers und des gebildeten Salzes sich beschränkt, wobei die Säure am positiven, die unzersetzte Basis aber am negativen Pol sich ansammelt. Sehr viele Metalloxyde übrigens, und sogar mehrere solche, deren Metalle zu dem Sauerstoff eine grosse Verwandtschaft haben, werden durch die Einwirkung der Voltaschen Säule aus ihren Auflösungen reducirt.

Die Reduction der Metalloxyde durch die Voltasche Säule ist auch in historischer Hinsicht sehr merkwürdig, weil man auf diese Weise zuerst die Metalle der Alkalien kennen lernte, eine Entdeckung, welche in der Geschichte der Chemie an sich und ihrer bedeutenden Folgen wegen eine grosse Epoche macht. — Der Begriff von *Reduction* wird gewöhnlich auf Metalloxyde beschränkt, welche durch Entziehung ihres Sauerstoffgehalts zu Metallen reducirt werden. In dieser Beschränkung ist das Wort *Reduction* auch hier genommen worden. Würde man aber diesen Begriff auf jeden Process, durch

welchen ein Metall *aus irgend einer seiner Verbindungen* isolirt dargestellt wird, ausdehnen, so würden noch andere Methoden der Reduction, als die bisher angeführten, in Betracht kommen, insofern die Verbindung eines Metalls mit Sauerstoff zunächst in eine Verbindung des Metalls mit einem andern Element, und aus dieser letzteren erst das Metall isolirt dargestellt würde. Dieses ist namentlich bei den Erden der Fall, welche zunächst in Chlormetalle verwandelt werden, aus welchen dann erst das Erdmetall mittelst Kalium isolirt erhalten wird (vergl. S. 109.); dieses ist ferner bei dem Uranoxyd der Fall, welches durch Salzsäure zuerst in Chloruran verwandelt wird, das man hierauf (vergl. S. 87.) durch Wasserstoffgas zersetzt u. s. f.

2) *Metalle und Chlor.*

Die Metalle verbinden sich mit dem Chlor selbst noch begieriger als mit dem Sauerstoff, und das Chlor zersetzt einige Metalloxyde, wie Silberoxyd, schon bei der gewöhnlichen, andere, wie Kali, bei höherer Temperatur, unter Entwicklung von Sauerstoffgas und Bildung von Chlormetall. Mehrere Metalle, besonders wenn sie pulverisirt oder in dünnen Blättchen in Chlorgas gebracht werden, verbinden sich bei der gewöhnlichen Temperatur mit demselben unter Feuerentwicklung: so das Kalium, Arsenik, Antimon, Wismuth, Zinn, Kupfer; bei andern, wie Natrium, Zink, Tellur, Eisen, Mangan, wird eine Temperaturerhöhung erfordert, wenn eine Feuerentwicklung statt finden soll; bei noch andern, wie Kobalt, Nickel, Blei, Silber und Gold geht die Verbindung bei keiner Temperatur unter Feuerentwicklung vor sich. Man erhält 1) sämtliche Chlormetalle durch Behandlung des Metalls mit trockenem Chlorgas, wobei in den meisten Fällen die Verbindung schon bei der gewöhnlichen Temperatur erfolgt, und nur sehr selten Beihülfe von Wärme erfordert wird; 2) erhält man mehrere Chlormetalle durch Behandlung von Chlor mit solchen Metalloxyden, deren Metall zu dem Chlor eine grössere Verwandtschaft hat, als zu dem Sauerstoff; in diesem

Fall wird ein halb so grosses Maass Sauerstoffgas entwickelt, als sich Chlorgas mit dem Metall verbindet. — Die Chlormetalle verwandeln sich nemlich durch Zersetzung des Wassers in salzsaure Metalloxyde; das Volumen des Wasserstoffs der Salzsäure, welches dem des Chlors in dieser Säure gleich ist, ist mithin, da das Wasser aus 2 Maassen Wasserstoffgas und 1 Maass Sauerstoffgas besteht, das doppelte von dem des Sauerstoffs in dem Metalloxyd; — 3) erhält man einige Chlormetalle, wenn man die Metalle mit salzsaurem Gas bei gewöhnlicher oder erhöhter Temperatur zusammenbringt, wobei Wasserstoffgas sich entwickelt. — Nur wenige Metalle sind jedoch im Stande, dem salzsauren Gas das Chlor zu entziehen, es sind namentlich folgende: Kalium, Natrium, Eisen, Mangan, Zink, Zinn, also die Metalle, welche auch das Wasser zersetzen. — Die gebräuchlichste Methode, die Chlormetalle darzustellen, ist jedoch 4) die, dass man das Metalloxyd mit salzsaurem Gas oder wässriger Salzsäure behandelt, wobei nach der einen Ansicht, in allen Fällen sogleich ein Chlormetall neben Wasser, nach der andern Ansicht aber, in den meisten Fällen wenigstens, zunächst ein chlorwasserstoffsaures Salz gebildet wird. Entschiedene Thatsache ist es aber, dass in einigen Fällen sogleich, — wie namentlich bei der Einwirkung von Salzsäure auf Silberoxyd, Quecksilberoxydul, — in andern jedenfalls beim Krystallisiren, — wie bei der Einwirkung von Salzsäure auf Natron, Kali, — in noch andern jedenfalls beim Abdampfen der Flüssigkeit und Glühen des Rückstandes, — wie bei Kalk, Baryt, Strontian u. s. f. — ein Chlormetall gebildet wird. Diejenigen Chlormetalle, welche in Berührung mit Wasser durch höhere Temperatur in entweichendes salzsaures Gas und zurückbleibendes Metalloxyd zersetzt werden, wie die Verbindungen des Chlors mit den Metallen der Erden, können aber auf diese Weise nicht dargestellt werden, auch treibt Chlorgas, welches man durch die glühenden Erden leitet, den Sauerstoff aus denselben nicht aus; man erhält jedoch diese Chlormetalle nach der oben (S. 109.) angegebenen Methode.

Diese Methode ist um so bedeutungsvoller, als man durch sie nicht blos diese Chlormetalle erhält, sondern die früher ganz unbekanntem metallischen Radicale dieser Oxyde selbst mittelst derselben auf eine leichte Weise sich verschaffen kann.

Alle Chlormetalle (mit Ausnahme des Chlorsilbers, so wie des Chlorkupfers, Chlorquecksilbers, und Chlorplatin im Minimum des Chlors, welche im Wasser unauflöslich sind) lösen sich im Wasser als salzsaure Metalloxyde oder als Chlormetalle auf; das Chlorkupfer und Chlorplatin im Minimum lösen sich in wässriger Salzsäure als saure salzsaure Metalloxyde auf. Das Chlorquecksilber im Minimum (Quecksilberchlorür) wird durch kochende Salzsäure in saures salzsaures Quecksilberoxyd und metallisches Quecksilber (oder in eine Verbindung von Salzsäure mit Quecksilberchlorid und in metallisches Quecksilber) zersetzt; das Chlorgold im Minimum zerfällt in Berührung mit Wasser in salzsaures Goldoxyd und metallisches Gold. Bei weitem die meisten Chlormetalle werden durch höhere Temperatur nicht zersetzt, nicht einmal das Chlorsilber; nur einige wenige, wie Chlor-Gold-, Platin-, Palladium zersetzen sich in Chlorgas und zurückbleibendes Metall; einige andere, wie das Chlormangan, werden durch höhere Temperatur nur beim Zutritt der Luft zersetzt, insofern der Sauerstoff eine grössere Verwandtschaft zu dem Metall hat, als das Chlor.

Alle Chlormetalle, welche durch blosse Hitze nicht zersetzt werden, werden auch nicht zersetzt durch Weissglühen mit Kohle, weil diese unter diesen Umständen keine Verbindung mit dem Chlor eingeht; nur wird, sofern die Kohle etwas Wasserstoff enthält, bei der Einwirkung derselben auf solche Chlormetalle, deren Metalle zu dem Sauerstoff eine geringe Affinität haben, (Chlorsilber) anfangs etwas salzsaures Gas und Metall gebildet. Leitet man aber durch ein glühendes Gemenge solcher Chlormetalle (Chlorsilber, Chlorquecksilber) mit Kohle, Wasserdampf, dessen Wasserstoff

zum Chlor, und dessen Sauerstoff zu der Kohle eine grosse Affinität hat, so erfolgt eine Zersetzung des Chlormetalls, indem Kohlenoxydgas, kohlen-saures Gas, salzsaures Gas und Metall gebildet wird. Andere Chlormetalle aber, deren Metalle zu dem Sauerstoff eine grosse Affinität haben, wie z. B. die Verbindungen des Chlors mit den Alkalimetallen, werden auf die angeführte Weise nicht zersetzt. — Ebenso werden die Chlormetalle nicht zersetzt durch Glühen mit Körpern, welche Verwandtschaft zu den Metalloxyden haben, wie verglaste Borsäure, verglaste kalkhaltige Phosphorsäure, Kieselerde, Alaunerde u. s. f., wenn solche Körper vollkommen wasserfrei sind, und wenn sie ihren ganzen Sauerstoffgehalt mit grosser Kraft zurückhalten. So wie man aber durch ein solches glühendes Gemeng von Chlormetall und Kohle oder verglaster Borsäure, Kieselerde u. s. f. Wasserdämpfe leitet, so tritt eine Zersetzung ein, indem der Sauerstoff des Wassers das Metall des Chlormetalls oxydirt, und das gebildete Metalloxyd mit der wasserfreien Sauerstoffsäure (Borsäure, Kieselsäure u. s. f.) sich verbindet, während der Wasserstoff des Wassers mit dem Chlor des Chlormetalls entweichendes chlorwasserstoffsäures (salzsaures) Gas bildet. — Ein glühendes Gemenge von Chlornatrium und Kieselsäure (Kieselerde) z. B. wird durch Wasserdämpfe in kieselsaures Natron und entweichendes salzsaures Gas zersetzt. — Lässt dagegen der Körper, welcher zu dem Metalloxyd Affinität hat, einen Theil seines Sauerstoffs gerne fahren, so kann eine Zersetzung des Chlormetalls erfolgen, auch bei völliger Abwesenheit des Wassers. — So wird (vergl. S. 106.) erhitztes Chlornatrium (Kochsalz) zersetzt, wenn man Dämpfe von wasserfreier Schwefelsäure über dasselbe leitet; es bildet sich schwefelsaures Natron, schwefligsaures Gas und Chlorgas. — Die Chlormetalle können sich auch mit sauerstoffsäuren Salzen in der Glühhitze auf die Weise zersetzen, dass die Bestandtheile beider Verbindungen sich austauschen. — So zersetzt sich ein Gemeng von Chlorcalcium und schwefelsaurem Baryt in

der Glühhitze in Chlorbaryum und schwefelsauren Kalk; kiesel-saures Kali (Kaliglas) mit Chlornatrium zusammengeschmolzen ver-wandelt sich wenigstens theilweise in kiesel-saures Natron (Natron-glas) und Chlorkalium. — Aus den Chlorverbindungen der leichten Metalle scheiden wässrige Schwefelsäure und Salpeter-säure, Salzsäure aus, und auch die Chlorverbindungen der schweren Metalle werden durch Vitriolöl in der Kälte oder in der Wärme in Salzsäure und schwefelsaures Metalloxyd zer-setzt; bei Gegenwart eines Superoxyds wird hiebei die Salz-säure in Chlor und Wasser zersetzt.

Die Chlormetalle sind theils bei der gewöhnlichen Tempe-ratur flüssig, (Chlorzinn, Chlorarsenik, und andere) und heissen *Metallöle*; theils sind sie bei der gewöhnlichen Tempera-tur fest, aber doch leicht schmelzbar und grösstentheils in der Glühhitze flüchtig; die weicheren von diesen führen den Namen *Metallbuttern* (Chlorantimon, Chlorwismuth, Chlorzink), die festeren heissen *Hornmetalle* (Chlorsil-ber, Chlorblei). Ueberhaupt aber sind die Chlormetalle, wenn sie sich in der Hitze nicht zersetzen, in der Regel viel flüchtiger, als die in ihnen enthaltenen Metalle, (Chlorka-lium z. B. ist jedoch weniger flüchtig als Kalium) und das Mangan bildet sogar eine unter den gewöhnlichen Umstän-den gasförmige Verbindung mit Chlor.

Die Methoden der *Reduction* der Metalle aus den *Chlor-metallen* ergeben sich grösstentheils aus dem bisher Ange-führten.

1) Wenige Chlormetalle werden schon durch blosse Temperaturerhöhung in entweichendes Chlor und zurückblei-bendes Metall zersetzt (Gold, Platin, Palladium).

2) Alle Chlormetalle, deren Metalle mit Sauerstoff im Wasser unauf lösliche Oxyde bilden, mithin die Verbindungen des Chlors mit den Erdmetallen und den schweren Metallen, lassen sich leicht in Metalloxyde verwandeln, in-dem man sie z. B. mit einem im Wasser gelösten Alkali

(Kali) zusammenbringt, welches seine Bestandtheile gegen die des Chlormetalls austauscht, wobei Chlorkalium und Metalloxyd gebildet wird. Selbst das im Wasser unauflösliche Quecksilberchlorür wird in Chlorkalium und Quecksilberoxydul zersetzt. — Dass übrigens die Chlorverbindungen der Erdmetalle in der Absicht, das Metall isolirt zu erhalten, nicht in Erden verwandelt werden, dass vielmehr umgekehrt die Erden zu diesem Zweck zuvor in Chlormetalle verwandelt werden müssen, ist oben (S. 313.) angeführt worden. — Die Verbindungen des Chlors mit den Metallen der alkalischen Erden (Baryum, Strontium, Calcium) lassen sich aus ihrer wässrigen Lösung durch kohlensaures Kali als im Wasser unauflösliche kohlensaure Metalloxyde niederschlagen, aus welchen, wie wir später sehen werden, leicht das reine Oxyd (alkalische Erde) erhalten werden kann. —

Umständlicher ist die Darstellung des Oxyds aus der Verbindung des Chlors mit dem Metall eines eigentlichen Alkalis (Kalium, Natrium). — Man könnte aus der Auflösung eines solchen Chlormetalls (Chlorkalium, Chlornatrium, Chlorlithium) in Wasser das Chlor durch essigsaures Silberoxyd als Chlorsilber niederschlagen, den Ueberschuss des Silberoxyds durch Schwefelwasserstoffgas als Schwefelsilber ausfällen, das gebildete essigsaure Alkali abdampfen und den Rückstand glühen, wodurch die aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehende Essigsäure zersetzt und kohlensaures Alkali gebildet würde, aus welchem dann ebenfalls, wie wir später sehen werden, das reine Alkali, wenn dieses verlangt werden sollte, leicht erhalten werden könnte. — Man könnte auch das Chlormetall durch Erhitzen mit Schwefelsäure in schwefelsaures Salz verwandeln, die wässrige Lösung dieses letzteren durch essigsauren Baryt oder essigsaures Bleioxyd in essigsaures Kali verwandeln, den Ueberschuss des Bleioxyds durch Schwefelwasserstoffgas ausfällen, abdampfen und den Rückstand glühen. Man würde dann, im Fall essigsaures Bleioxyd angewandt wurde, reines, im Fall aber essigsaurer Baryt gebraucht wurde, mit kohlensaurem Baryt gemengtes kohlensaures Alkali erhalten, von welchem es

sich durch Wasser, in welchem der kohlen saure Baryt unauflöslich ist, trennen liesse. — Die Isolirung der Metalle aus ihren Chlorverbindungen lassen sich mithin auf die Isolirung derselben aus ihren Sauerstoffverbindungen zurückführen.

3) Aus den meisten Chlormetallen lässt sich auch durch andere Metalle, welche zu dem Chlor eine grössere Affinität haben, das Metall isolirt erhalten. Ich habe schon angeführt, dass die Erdmetalle nur allein auf diese Weise erhalten werden können. Selbst bei Gegenwart von Wasser lassen sich mehrere schwere Metalle, die zu dem Sauerstoff keine sehr grosse Affinität haben, mittelst anderer Metalle aus ihren Chlorverbindungen isolirt erhalten. Ein solches im Wasser gelöstes Chlormetall verhält sich in dieser Beziehung ganz, wie die Auflösung einer Verbindung desselben Metalloxyds mit einer Sauerstoffsäure in Wasser, und es gilt darüber das, was S. 306. über die Reduction von im Wasser gelösten Metallsalzen durch andere Metalle gesagt worden ist. — Auch aus im Wasser unauflöslichen Chlormetallen lässt sich das Metall isoliren, wenn man sie mit einem andern Metall, das zum Chlor eine grössere Affinität hat, und mit Wasser bewegt. — So lässt sich namentlich aus Chlorsilber durch Bewegen mit Eisen, Zink, Blei, Zinn, Antimon, Arsenik, Kupfer, Quecksilber u. s. f. und mit Wasser, welche Metalle mit dem Chlor sich verbinden, das Silber isoliren. — Ja selbst durch Metalloxyde oder kohlen saure Metalloxyde, deren Metalle zum Chlor eine grössere Affinität haben, als zum Sauerstoff, lässt sich in höherer Temperatur aus solchen Chlormetallen, deren Metalle zu dem Sauerstoff eine geringe Affinität haben, das Metall isolirt erhalten. — So wird namentlich Chlorsilber durch reines oder kohlen saures Kali in der Glühhitze zersetzt, das Chlor des Chlorsilbers wirkt dabei gerade wie freies Chlor, auf das Alkali ein: es entwickelt sich Sauerstoffgas (und kohlen saures Gas), und es bleibt metallisches Silber und Chlorkalium zurück. Man bedient sich gewöhnlich dieser Methode zur Darstellung des reinen Silbers, indem man

dieses Metall aus seinen Auflösungen in Säuren durch Kochsalzlösung als Chlorsilber niederschlägt, und auf diese Weise von andern Metallen, die mit Chlor im Wasser auflösliche Verbindungen bilden, trennt, hierauf dieses Chlorsilber durch Glühen mit Kohlensäurem Kali zersetzt.

4) Aus mehreren Chlormetallen, wie aus Chlorsilber, Chlorquecksilber, Chlorkupfer, Chloruran u. s. f. lässt sich das Metall durch Wasserstoffgas isoliren, welches man durch das erhitzte Chlormetall leitet. Es bildet sich salzsaures Gas und Metall. Chlormetalle, deren Metalle zu dem Sauerstoff und dem Chlor eine sehr grosse Verwandtschaft haben, wie die Alkalimetalle, lassen sich aber auf diese Weise nicht zersetzen.

3) *Metalle und Brom.*

Das Brom zeigt in seinem Verhalten zu den Metallen die grösste Analogie mit dem Chlor, so dass fast Alles, was von diesem letzteren angeführt wurde, auch für das Brom gilt. Mehrere Metalle, wie Kalium, Antimon, Zinn, brennen im Bromdampf. Man erhält die Brommetalle im Allgemeinen durch dieselben Methoden, durch welche die Chlormetalle erhalten werden. Auch das Brom treibt, wie das Chlor, den Sauerstoff aus mehreren Metalloxyden bei höherer Temperatur aus, so aus den Oxyden des Kaliums, Natriums, Baryums, Calciums unter lebhafter Feuerentwicklung; dagegen lassen sich die Verbindungen des Broms mit den Metallen der Erden nicht auf diese Weise darstellen. Ob dieses mit Beihülfe von Kohle (vergl. S. 109.) möglich sey, ist nicht untersucht; auf jeden Fall lassen sich diese Brommetalle durch Erhitzen des Metalls in Bromdampf darstellen. — Das Bromsilber und das Quecksilberbromür sind unauflöslich im Wasser. Die meisten Brommetalle werden durch Hitze nicht zersetzt; das Bromgold und Bromplatin aber zersetzen sich in Brom und zurückbleibendes Metall.

Fast

Fast jedes Brommetall hat eine so grosse Aehnlichkeit mit dem entsprechenden Chlormetall, dass man beide den meisten ihrer Eigenschaften nach nicht von einander unterscheiden könnte. Man erkennt jedoch die Brommetalle oder bromwasserstoffsäuren Salze sogleich an der gelben Farbe und den gelbrothen Dämpfen, welche entstehen, wenn man sie mit Chlor oder überhaupt mit Körpern in Berührung bringt, die, wie Schwefelsäure und Salpetersäure, geneigt sind, anderen Verbindungen Wasserstoff zu entziehen. Das Chlor treibt nemlich das schwächere Brom aus seinen Verbindungen aus; die Schwefelsäure und Salpetersäure treten an den Wasserstoff der bromwasserstoffsäuren Salze Sauerstoff ab, es bildet sich Wasser, schweflige Säure oder Salpetergas, und Brom wird in Freiheit gesetzt, während das Metalloxyd mit unzersetzt gebliebener Schwefelsäure oder Salpetersäure sich verbindet. Das Verhalten der Brommetalle zu der Schwefelsäure ist daher von dem der Chlormetalle darin verschieden, dass erstere durch *wasserhaltige* Schwefelsäure in Brom, Wasser, schweflige Säure und schwefelsaures Salz zersetzt werden, während die Chlormetalle durch *wasserhaltige* Schwefelsäure in Chlorwasserstoffsäure und schwefelsaures Salz, durch *wasserfreie* Schwefelsäure dagegen zum Theil in Chlor, schweflige Säure und schwefelsaures Metalloxyd sich zersetzen. Die Jodmetalle verhalten sich in dieser Beziehung wie die Brommetalle.

4) Metalle und Jod.

Auch das Jod ist in seinem Verhalten zu den Metallen im Allgemeinen dem Chlor und Brom ganz analog, doch sind im Einzelnen die Verschiedenheiten zwischen Jodmetallen einerseits, und Chlor- oder Brom-Metallen andererseits, viel grösser, als die zwischen Chlor- und Brom-Metallen. Die Jodmetalle bilden sich auf dieselben Weisen, wie die Chlormetalle; das Jod verbindet sich aber mit den Metallen

mit geringerer Lebhaftigkeit als das Chlor, höchst selten ist die Verbindung von einer Lichtentwicklung begleitet, und meistens tritt sie erst bei erhöhter Temperatur ein. Viele Jodmetalle werden durch den Sauerstoff in der Glühhitze in Oxyd und sich ausscheidendes Jod zersetzt; die Verbindungen des Jods mit Kalium, Natrium, Wismuth, Blei werden jedoch auf diese Weise nicht zersetzt, vielmehr scheidet das Jod aus Kali, Natron, Blei- und Wismuth-Oxyd den Sauerstoff aus, und verbindet sich mit diesen Metallen. Die meisten Jodmetalle lösen sich im Wasser — als iodwasserstoffsäure Metalloxyde oder als Jodmetalle (?) — auf; Jodsilber, Quecksilber-Jodür und Jodid, Jodblei, Jodkupfer und Jodwismuth sind aber im Wasser unauflöslich. — Sehr viele Jodmetalle sind durch schöne Farben ausgezeichnet; so ist das Jodblei pomeranzengelb, das Quecksilberiodür schön scharlachroth u. s. f. Die Jodmetalle werden durch Chlor sowohl als durch Brom in der Glühhitze zersetzt: es bildet sich Chlor- oder Brom-Metall und Jod, oder Chlor- oder Brom-Jod. Auch durch salzsaures Gas und ohne Zweifel durch bromwasserstoffsäures Gas werden sie in der Glühhitze unter Bildung von iodwasserstoffsäurem Gas in Chlor- oder Brom-Metall zersetzt. Concentrirte Schwefelsäure und Salpetersäure zersetzen alle Jodmetalle in Jod und in schwefelsäures oder salpetersäures Metalloxyd.

5) *Metalle und Fluor.*

Die Fluormetalle sind den Chlormetallen u. s. f. ihren chemischen Beziehungen nach ganz analog. Sie bilden sich theils beim Zusammenbringen von einigen Metallen mit Flußsäure, wobei Wasserstoffgas entwickelt wird, theils, allgemeiner, beim Zusammenbringen von Flußsäure mit Metalloxyd, wobei Wasser sich bildet. Die meisten Fluormetalle lösen sich im Wasser (als Fluormetalle oder als fluorwasserstoffsäure Metalloxyde) auf. Sie werden weder durch Glühen für sich,

noch mit Kohle gemengt, zersetzt, mehrere verwandeln sich aber, wenn sie an der Luft in einer wasserstoffhaltigen Flamme geglüht werden, in Metalloxyd, indem der Wasserstoff mit dem Fluor zu entweichender Flusssäure sich verbindet, und Sauerstoff vom Metall aufgenommen wird. Wasserfreie Säuren zersetzen sie in der Glühhitze nicht; nur bei Gegenwart von Kieselerde erfolgt eine Zersetzung, indem dann das Metall durch den Sauerstoff der Kieselerde oxydirt wird und als Oxyd mit der wasserfreien Säure in Verbindung tritt, während das Silicium, mit dem Fluor sich verbindend, als Fluorsiliciumgas entweicht. Davy scheint das Fluor isolirt dargestellt zu haben. Er fand nemlich, dass mehrere Fluormetalle, namentlich Fluornatrium, Fluorkalium, Fluorsilber, und Fluorquecksilber durch Chlor in der Glühhitze zersetzt werden. Wurde diese Zersetzung in einem mit geschmolzenem Chlorkalium überzogenem Platingefäss vorgenommen, so entwickelte sich ein Gas von einem besonderen Geruch, der von dem des Chlors verschieden und unangenehmer als dieser war. Der grösste Theil dieses Gases bestand ohne Zweifel in Chlor selbst; es erzeugte jedoch an der Luft dicke Dämpfe und bildete in Berührung mit Glas Fluorsiliciumgas. Wenn gleich wegen der Schwierigkeit, ein zur Aufnahme des Fluors taugliches Gefäss zu erhalten, die Verhältnisse dieses Körpers nicht genauer untersucht werden konnten, so ist doch die Existenz desselben durch die Versuche von Davy ausser Zweifel gesetzt.

Die Methoden der Reduction der Metalle aus den Brom- und Jod-Metallen sind im Allgemeinen dieselben, wie die, durch welche die Metalle aus den Chlormetallen reducirt, d. h. isolirt werden. Ueberdiess werden sowohl Brom als Jod aus ihren Verbindungen mit Metallen durch das stärkere Chlor ausgetrieben, und es lässt sich daher die Re-

duction der Brom- und Jod-Metalle auf die der Chlormetalle zurückführen.

Die Fluormetalle werden durch wasserhaltige Säuren, namentlich durch Schwefelsäure sehr leicht zersetzt und in Metalloxyde verwandelt; noch leichter erfolgt diese Zersetzung bei Gegenwart von Kieselsäure, indem Fluorsiliciumgas gebildet wird. Ueberdiess werden wenigstens die meisten Fluormetalle durch Chlor in Chlormetalle verwandelt, und die Reduction der Metalle aus den Fluormetallen lässt sich daher auf die Reduction der Metalle aus den Metalloxyden und den Chlormetallen zurückführen.

Das Verhalten des Chlors, Broms, Jods zu den Metallen ist insofern dem des Sauerstoffs analog, als fürs erste alle Metalle sich mit Chlor u. s. f. verbinden, so wie sich alle Metalle mit dem Sauerstoff verbinden, und als zweitens diese Verbindungen sehr häufig unter beträchtlicher Feuerentwicklung vor sich gehen, gerade wie dieses bei den Verbindungen des Sauerstoffs mit den Metallen der Fall ist. Eine wichtigere Analogie wird aber dadurch begründet, dass den verschiedenen basischen und sauren Sauerstoffverbindungen eines Metalls bei weitem in den meisten Fällen proportionale Chlor-Brom-Jod-Verbindungen entsprechen. Wenn nemlich ein Metall mit Sauerstoff in einem einzigen Verhältniss sich verbindet und eine Basis bildet, so verbindet es sich auch mit Chlor u. s. f. nur in *einem* Verhältniss; bildet aber ein Metall mit Sauerstoff zwei basische oder eine basische und eine saure Verbindung, so bildet es auch mit Chlor u. s. f. zwei Verbindungen, die den beiden basischen oder der basischen und der sauren Verbindung proportional d. h. so zusammengesetzt sind, dass durch Wasserzersetzung eine Wasserstoffsäure und jene zwei basischen, oder jene basische und saure Verbindung entstehen. — So gibt es nur *eine* Verbindung des Bleis, Wismuths, Zinks, Sil-

bers, u. s. f. mit dem Sauerstoff, welche Salzbasis ist, und alle diese Metalle bilden mit Chlor auch nur *eine*, ihrer Salzbasis entsprechende, Verbindung. Das Mangan bildet mit Sauerstoff nur *eine* Verbindung, welche eine kräftige Salzbasis ist, nemlich das Oxydul, und diesem entspricht auch eine Chlorverbindung; mit einer viel grösseren Sauerstoffmenge verbunden bildet das Mangan zwei Säuren, Mangansäure und Uebermangansäure, und der letzteren dieser Säuren entspricht eine Chlorverbindung, welche durch Zersetzung des Wassers in Salzsäure und Uebermangansäure zerfällt; dem Manganoxyd aber, welches mit Säuren nur äusserst lose sich verbindet, so wie dem Mangansuperoxyd gibt es keine entsprechende Chlorverbindungen. Ob es ein der Mangansäure proportionales Chlormangan gebe, ist nicht untersucht, aber nicht sehr wahrscheinlich, weil die Mangansäure für sich nicht scheint bestehen zu können, sondern in Manganoxyd und Uebermangansäure sich zersetzt, sobald man sie aus ihren Verbindungen zu isoliren sucht. — Ein der Mangansäure proportionales Chlormangan würde daher durch Wasser in Salzsäure, Manganoxyd und Uebermangansäure zersetzt werden. Das Antimon bildet mit Sauerstoff eine Salzbasis und zwei Säuren, und man kennt auch eine der Salzbasis und eine der einen Säure, (Antimonsäure) entsprechende Chlorverbindung; ebenso gibt es ein dem Chromoxydul, und ein anderes der Chromsäure entsprechendes Chlorchrom; den beiden Salzbasen, welche das Quecksilber und Eisen mit Sauerstoff bilden, gibt es entsprechende Chlorverbindungen; ebenso gibt es eine dem Kobaltoxyd, dem Nickeloxyd, aber keine dem Kobalt- und Nickel-Superoxyd entsprechende Chlorverbindung.

Bei den dem Chlor analogen Körpern, Brom, Jod, Fluor findet ein ähnliches Verhalten statt, so weit dieses überhaupt bis jetzt untersucht worden ist; — so gibt es z. B. dem Chrom- und Mangan-Oxydul, so wie der Chrom- und der Uebermangan-Säure entsprechende Fluorverbindungen.

Der wesentliche Unterschied in dem Verhalten des Sauerstoffs einerseits, und des Chlors, Broms, u. s. f. andererseits zu den Metallen ist nun aber der, dass der Sauerstoff unmittelbar nur Salzbasen oder Säuren, aber keine Salze bil-

det, während das Chlor u. s. f. unmittelbar (nach der Ansicht von Berzelius) Salze bildet, oder doch wenigstens solche Verbindungen, die durch Zersetzung des Wassers Salze werden. Dieses gilt jedoch nur für diejenigen Chlormetalle u. s. f., welche den Salzbasen entsprechen; denn die den Säuren entsprechenden Chlormetalle zerfallen durch Wasser in Salzsäure und Metallsäure, und man wird diese Chlorverbindungen ebenso wenig Salze nennen können, als man die Verbindungen des Chlors u. s. f. mit den nicht-metallischen, mit Sauerstoff nur Säuren bildenden Elementen, wie Schwefel, Selen, Phosphor, Salze nennt,

Da die nicht-metallischen Elemente mit Sauerstoff nur Säuren und keine Salzbasen, die metallischen aber vorzugsweise Salzbasen bilden, so kann man sagen, der Sauerstoff bedürfe, um Salze zu bilden, beider Klassen von Körpern, der nicht-metallischen und der metallischen, während das Chlor u. s. f. nur die metallischen in Anspruch nimmt, und mit diesen allein Verbindungen bildet, die man entweder selbst schon als Salze betrachten kann, oder die doch durch Wasserersetzung eine salzartige Zusammensetzung erhalten. — Ich werde bei den Salzen hierauf noch einmal zurückkommen.

6) *Metalle und Schwefel.*

Der Schwefel zeigt sich in seinem Verhalten zu den Metallen dem Sauerstoff, Chlor u. s. f. in mancher Hinsicht sehr analog. Er verbindet sich mit den Metallen unter Wärmeentwicklung; mit mehreren, wie der Sauerstoff, das Chlor u. s. f. unter wirklicher Verbrennungerscheinung. Wenn man Schwefel in einem Glaskolben erhitzt, bis dieser mit Schwefeldampf erfüllt ist, so entzünden sich darin sehr dünne Blättchen von Kupfer oder Silber mit Lebhaftigkeit; oder wenn man in einer gläsernen Röhre 1 Th. Schwefel mit 3 Theilen Kupfer gemengt mässig erhitzt, so kommt auf einmal die

Masse ins Glühen und ist dann in Schwefelkupfer verwandelt.

Was zuerst die Darstellung der Schwefelmetalle betrifft, so können grösstentheils dieselben Methoden angewendet werden, durch welche man die Chlormetalle u. s. f. erhält. Man erhält die Schwefelmetalle;

1) *Durch unmittelbares Erhitzen des Metalls mit Schwefel.* Bei der gewöhnlichen Temperatur geht die Verbindung der Metalle mit dem Schwefel nicht vor sich, vielmehr tritt sie bei den meisten Metallen erst über dem Siedpunkt des Schwefels ein. Ist daher das Metall leicht schmelzbar, so mengt man dasselbe mit dem Schwefel und erhitzt das Gemenge in einem bedeckten Tiegel; ist aber das Metall schwer schmelzbar, so würde die grösste Menge des Schwefels sich verflüchtigen, bevor die Verbindung erfolgen könnte; man bringt daher in diesem Fall entweder den Tiegel zuerst ins Rothglühen, trägt das Gemenge nach und nach ein, erhitzt stärker, und wirft noch Schwefel nach, wenn man vermuthet, dass das Metall noch nicht die gehörige Menge von Schwefel aufgenommen habe, oder man bringt den Schwefel in den untern Theil des Tiegels, die Metallfeile darüber, umgibt den bedeckten Tiegel in einem Windofen mit toden Kohlen und legt glühende darüber, so dass durch die von oben nach unten sich verbreitende Hitze zuerst die Metallfeile erhitzt wird, und der sich bildende Schwefeldampf mit dem schon heissen Metall in Berührung kommt; oder man erhitzt das Metall in einer Röhre, und treibt den Schwefel in Dämpfen durch. — Wenn das Metall zu dem Sauerstoff eine sehr grosse Verwandtschaft hat, wie die Metalle der Alkalien, so kann diese Operation nicht in einem Tiegel bewerkstelligt werden, weil das Metall verbrennen würde; man verrichtet sie dann in einer nach oben gekrümmten, mit Stickgas oder Wasserstoffgas gefüllten Röhre über Queck-

silber; auf diese Art stellt man Schwefelkalium, Schwefelnatrium dar.

Durch diese Methode lassen sich bei weitem die meisten Metalle, namentlich auch die Metalle der Erden, mit Schwefel verbinden; nur bei sehr wenigen Metallen, wie namentlich dem Gold, findet sie keine Anwendung.

2) *Durch Erhitzen des Schwefels mit einem Metalloxyd.* Diese Methode findet gleichfalls eine sehr häufige, wenn gleich nicht ganz so allgemeine Anwendung, wie die erste; ein Theil Schwefel verbindet sich mit dem Sauerstoff des Metalloxyds zu schwefliger Säure, (oder auch zu unterschwefliger Säure oder zu Schwefelsäure) während ein anderer Theil mit dem Metall Schwefelmetall bildet. Die Erden werden jedoch auf diese Weise durch Schwefel nicht zersetzt, und auch das Gold des Goldoxyds lässt sich so mit Schwefel nicht verbinden. Die Metalle der Alkalien lassen sich durch diese Methode zwar mit Schwefel verbinden, aber die erhaltenen Schwefelmetalle sind nicht rein, sondern entweder mit schwefelsaurem oder mit unterschwefligsaurem Alkali gemengt (vergl. S. 150. 151.). Anders verhalten sich die sogenannten *eigentlichen* (schweren) Metalloxyde zu dem Schwefel. Wenn hier überhaupt eine Zersetzung eintritt, wie es bei der grösseren Mehrzahl der Fall ist, so bildet sich, wegen der geringeren Verwandtschaft der Schwefelsäure zu dem Metalloxyd, kein schwefelsaures Salz, sondern die ganze Sauerstoffmenge des Oxyds verbindet sich mit Schwefel zu entweichendem schwefligsaurem Gas, und es bildet sich reines Schwefelmetall; — so beim Erhitzen der Wolframsäure, Molybdaensäure, arsenigen Säure, des Tellur-Wissmuth-Blei-Eisen-Kupfer-Oxyds u. s. w. mit Schwefel. — Einige wenige Metalloxyde werden hiebei wenigstens anfangs nur theilweise zersetzt, insofern das gebildete Schwefelmetall eine Neigung hat, sich mit dem Metalloxyd desselben Metalls chemisch zu verbinden; — so erhält man beim Erhitzen des

Manganoxyds mit Schwefel, Manganoxydul dem Schwefelmangan beigemengt; bei mehrmaligem Glühen mit frischem Schwefel wird jedoch fast alles Manganoxydul in Schwefelmangan verwandelt. — Einige eigentliche Metalloxyde lassen sich nun aber durch blosses Glühen mit Schwefel nicht mit demselben verbinden, wie das Titan - Tantal - Uran - Chrom - Cerium - Oxyd; die drei letzteren können jedoch in Schwefelmetalle verwandelt werden, wenn man sie mit kohlensaurem Kali oder Natron und Schwefel vermischt und das Gemenge in einem Porzellantiegel gelinde erhitzt, bis sich der Schwefel mit der Masse verbunden hat. Der Tiegel wird dann, mit seinem Deckel bedeckt, allmähig, $\frac{1}{2}$ Stunde lang, bis zum Rothglühen erhitzt, worauf man die Masse erkalten lässt und mit Wasser behandelt, welches das Schwefelkalium oder Schwefelnatrium auflöst, und das verlangte Schwefelmetall in Form eines glänzenden, krystallinischen Pulvers ungelöst zurücklässt. — Es bildet sich nemlich hiebei, da der Schwefel im Ueberschuss zugesetzt wird, ein mit Schwefel übersättigtes Schwefelkalium, von welchem sich ein Theil, durch den Sauerstoff des Oxyds, in schwefelsaures Kali verwandelt, indess das Metall mit einem Theil des überschüssigen Schwefels sich verbindet. — Die meisten elektronegativen Metalle bilden mit Schwefel Verbindungen, welche von dem alkalischen Schwefelmetall und mit diesem vom Wasser aufgelöst werden, daher können die Verbindungen solcher Metalle mit Schwefel durch diese Methode nicht isolirt dargestellt werden; aber sie gibt gerade dadurch ein vortreffliches Mittel an die Hand, gewisse elektronegative Metalle, namentlich das Arsenik, von elektropositiven zu trennen. — So erhält man durch Glühen von Arsenik - Nickel und Arsenik - Kobalt mit Schwefel und kohlensaurem Kali, Schwefelnickel oder Schwefelkobalt, Schwefelarsenik und Schwefelkalium, welche beide letztere mit einander verbunden im Wasser sich lösen; das Nickel und Kobalt lassen sich daher auf diese Weise vom Arsenik befreien, dessen vollständige Entfernung durch andere Methoden sehr schwierig ist.

3) *Durch Erhitzen des Metalls in Schwefelwasserstoffgas* lassen sich mehrere Schwefelmetalle darstellen. — Man bedient sich jedoch dieser Methode zur Darstellung der Schwefelmetalle nie; die Zusammensetzung des Schwefelwasserstoffgases selbst lässt sich aber durch dieselbe sehr bestimmt erweisen, indem namentlich Zinn, welches in Schwefelwasserstoffgas geschmolzen wird, mit dem Schwefel sich verbindet, und Wasserstoffgas von unverändertem Umfang zurücklässt.

4) *Durch Zersetzung der Metalloxyde mittelst Schwefelwasserstoff*, wobei sich Wasser und Schwefelmetall bildet. — Diese Zersetzung kann unter verschiedenen Umständen statt finden. Das Schwefelwasserstoffgas wirkt a) auf das reine Metalloxyd bei Gegenwart oder Abwesenheit von Wasser ein; b) auf das mit einer Säure zu einem in Wasser aufgelösten Salz verbundene Oxyd; c) wirkt der mit einer Basis verbundene Schwefelwasserstoff (hydrothionsaures Salz) auf das Metallsalz ein. Ausser den Erden lassen sich bei weitem die meisten Metalloxyde nach n^o. a in Schwefelmetalle verwandeln; mehrere schon bei der gewöhnlichen Temperatur, wie Bleioxyd, Silberoxyd; andere bei erhöhter Temperatur, wie reine oder mit Kohlensäure verbundene Alkalien, die in einem Strom von Schwefelwasserstoffgas so lange erhitzt werden, als Wasser sich bildet. — Auch nach n^o. b lassen sich mehrere Metalloxyde in Schwefelmetalle verwandeln, und zwar alle diejenigen, deren Schwefelmetalle durch Säuren nicht zersetzt werden. Die Alkalien und Erden, so wie die Oxyde des Ceriums, Titans, Tantals, Chroms, Mangans, Zinks, Eisens, Kobalts, Nickels, werden jedoch durch Schwefelwasserstoffgas auf diese Weise nicht in Schwefelmetalle verwandelt, d. h. sie werden aus ihren Auflösungen in Säuren durch dieses Gas nicht gefällt, zumal wenn die Oxyde mit einer stärkeren Mineralsäure verbunden sind, und wenn ein Ueberschuss von Säure vorhanden ist. — Daher bedient man sich des Schwefelwasserstoffgases mit so

grossem Vortheil, um mehrere Metalle von einander zu trennen, besonders in den Fällen, wo es sich entweder davon handelt, ein durch Schwefelwasserstoffgas nicht fällbares Metall von solchen Metallen zu befreien, welche durch dieses Gas gefällt werden, wie z. B. bei der Abscheidung des Urans aus der Pechblende, wobei Arsenik, Kupfer, Blei durch Schwefelwasserstoffgas, als Schwefelmetalle, entfernt werden, oder wo man ein in einer Flüssigkeit aufgelöstes Metall theils in der Absicht ausscheidet, um seine Gegenwart bestimmt erkennen und weitere Versuche mit dem Schwefelmetall anstellen zu können, wie bei dem Arsenik, theils in der Absicht, um eine Flüssigkeit von einem im Ueberschuss zugesetzten Metall wieder zu befreien, das man um gewisser Zwecke willen in dieselbe gebracht hatte, wie dieses bei dem Blei so häufig der Fall ist, wenn durch essigsaures Bleioxyd irgend ein Körper, z. B. Schwefelsäure, organische Substanz, der mit dem Bleioxyd eine unauflösliche Verbindung eingeht, aus einer Flüssigkeit ausgeschieden worden ist, und nun der Ueberschuss des Bleioxyds wieder entfernt werden soll. — Von den drei angeführten Arten, die Metalle durch Schwefelwasserstoff in Schwefelmetalle zu verwandeln, ist jedoch n^o. c die am allgemeinsten anwendbare, und es lassen sich sogar mittelst derselben Schwefelmetalle darstellen, die man auf gar keine andere Weise erhalten kann. Wenn man nemlich den Schwefelwasserstoff in Verbindung mit einer Basis auf ein Metallsalz einwirken lässt, so entsteht keine freie Säure, und es können daher auf diese Weise auch solche Schwefelmetalle dargestellt werden, welche durch Säuren zersetzt werden. Ob dann in solchen Fällen immer der Schwefel mit dem Metall, und der Wasserstoff des Schwefelwasserstoffs mit dem Sauerstoff des Metalloxyds zu Wasser sich verbinde, oder ob der Schwefelwasserstoff mit dem Metalloxyd ein unauflösliches hydrothionsaures Metalloxyd bilde, ist zwar nicht immer bestimmt ausgemittelt, doch ist ersteres wahrscheinlicher. — So lassen sich die Verbindungen des Eisens, Mangans, Zinks, Kobalts, Nickels, (welche Metalle aus ihren Auflösungen durch Schwefelwasserstoffgas nicht ge-

fällt werden) mit Schwefel darstellen, wenn man ein im Wasser aufgelöstes Salz, bei welchem eines von diesen Metallen Basis ist, mit hydrothionsaurem Kali vermischt. Aber aus den Salzen, welche die Alkalien, die Erden, die Oxyde des Ceriums, Titans, Tantals, Chroms mit Säuren bilden, lassen sich auch auf diese Weise keine Schwefelmetalle erhalten. — Dagegen können durch diese Methode Schwefelmetalle von Sättigungsgraden erhalten werden, welche auf keine andere Weise dargestellt werden können. Der Schwefel verbindet sich nemlich, gerade wie der Sauerstoff, das Chlor u. s. f., mit den meisten Metallen in mehreren Verhältnissen, namentlich verbindet er sich mit dem Kalium und Natrium in sehr vielen Verhältnissen, und diese letzteren Verbindungen sind sämmtlich im Wasser löslich. Der Einfachheit wegen wollen wir annehmen, dass sich diese Verbindungen im Wasser als solche, d. h. ohne dass eine Wasserzersetzung statt findet, lösen. Bringt man nun zu einem in Wasser aufgelösten Metallsalz eine solche mit Schwefel übersättigte Kaliumverbindung, ebenfalls in Wasser aufgelöst, hinzu, so wird, indem das Kalium mit dem Sauerstoff des Metalloxydes und der Säure des Metallsalzes ein Kalisalz bildet, das Metall des Metallsalzes mit einem grossen Ueberschuss von Schwefel niederfallen; dieser Schwefel kann entweder, seiner ganzen Menge nach, mit dem Metall chemisch verbunden seyn, oder es kann nur ein Theil desselben in chemischer Verbindung sich befinden, der übrige aber mechanisch beigemischt seyn.

5) *Durch Schwefelkohlenstoff, dessen Dämpfe man über das glühende Metalloxyd leitet.* — Auf diese Weise lassen sich einige Metalloxyde in Schwefelmetalle verwandeln, bei welchen entweder alle, oder die meisten andern Methoden ohne Erfolg bleiben; namentlich lassen sich so Verbindungen des Schwefels mit Tantal, Chrom, Titan, darstellen. Der Sauerstoff des Metalloxyds verbindet sich dabei mit der

Kohle des Schwefelkohlenstoffs zu Kohlenoxydgas oder zu Kohlensäure. —

6) *Durch Wasserstoffgas, welches man in der Glühhitze auf schwefelsaure Metalloxyde einwirken lässt.* — Mehrere schwefelsaure Metalloxyde werden durch Wasserstoffgas in der Glühhitze in Schwefelmetalle verwandelt, indem der Sauerstoff der Säure und des Oxyds mit dem Wasserstoff zu Wasser sich verbindet; so namentlich die schwefelsauren Alkalien, welche die Schwefelsäure auch bei sehr hoher Temperatur nicht fahren lassen und wobei die Bildung eines Schwefelmetalls durch eine grosse Verwandtschaft des Schwefels zu dem Metall begünstigt wird. Diese Methode ist auch besonders geeignet, reines Schwefel-Kalium-, Natrium-, Baryum, in Absicht auf Zusammensetzung den neutralen schwefelsauren Salzen dieser Alkalien entsprechend, darzustellen. — Die meisten andern schwefelsauren Metalloxyde liefern jedoch, auf diese Weise behandelt, kein reines Schwefelmetall: theils entwickelt sich, neben Wasser, schwellige Säure und später Schwefelwasserstoffgas, und es bildet sich Metall neben Schwefelmetall, wie bei der Einwirkung des Wasserstoffs auf glühendes schwefelsaures Bleioxyd; theils bildet sich, indem neben Wasser schwellige Säure sich entwickelt, eine Verbindung von Schwefelmetall mit Metalloxyd, (Oxysulphuretum) in welcher das Metall zwischen Sauerstoff und Schwefel gleich vertheilt ist, so bei Mangan, Zink und Kobalt; theils bildet sich gar kein Schwefelmetall, indem bloß die Schwefelsäure durch den Wasserstoff unter Bildung von Wasser und schwelliger Säure zersetzt wird, und das Metalloxyd, wegen der grossen Verwandtschaft des Metalls zum Sauerstoff unverändert bleibt, wie bei den schwefelsauren Erden, selbst bei der schwefelsauren Bittererde, ungeachtet diese beim Glühen die Säure nicht fahren lässt.

7) *Durch Glühen schwefelsaurer Metalloxyde mit Kohle.* Auch diese Methode ist sehr anwendbar, um schwefelsaure Alkalien in Schwefelmetalle zu verwandeln. — Ist das entstehende Schwefelmetall leicht schmelzbar, wie z. B. Schwefelkalium, so hat man gar nicht nöthig, das schwefelsaure Salz mit

der Kohle zu vermengen, man darf bloß das Kohlenpulver in einen Tiegel über das zuvor geglühte Salz fest einstampfen und den Tiegel, nachdem man seinen Deckel mit Thon zugeklebt hat, weissglühen. Das leicht schmelzbare Schwefelmetall bildet Kugeln, die vermöge ihrer grösseren specifischen Schwere auf den Boden des Tiegels fallen, so dass das schwefelsaure Salz dennoch immer in Berührung mit Kohle bleibt, wodurch die Zersetzung beschleunigt wird. Ist dagegen das Schwefelmetall unerschmelzbar, so geht die Zersetzung langsam von statten; weil die Kohle durch das gebildete Schwefelmetall hindurch auf das noch unzersetzte schwefelsaure Salz wirken muss, wie bei dem schwefelsauren Baryt. Wenn es nun gleich in einem solchen Fall ganz unzweckmässig seyn würde, die Kohle, ohne sie mit dem schwefelsauren Salz zu mengen, bloß über dieses zu legen, da wo eine Beimengung von Kohle zu dem Schwefelmetall nichts zu bedeuten hat, so ist es doch schon an sich von grossem Interesse, dass die Zersetzung, wenn auch langsamer, doch endlich erfolgt, durch eine Art von Cementation, ohne dass die Kohle in unmittelbarer Berührung mit dem schwefelsauren Salz sich befindet, und dass sich sogar auf diese Weise ein ganzes Stück von krystallisirtem schwefelsaurem Baryt in Schwefelbaryum verwandeln lässt. Es lässt sich ferner, wenn das Schwefelmetall nicht flüchtig ist, durch diese Methode der Beweis sehr einfach führen, dass beim Glühen des schwefelsauren Baryts, Strontians, Kalks mit Kohle, nicht bloß die Schwefelsäure, sondern auch die Basis reducirt wird. Der Gewichtsverlust nemlich, den z. B. der schwefelsaure Baryt erleidet, indem er sich so in Schwefelbaryum verwandelt, entspricht genau der Summe des Sauerstoffs der Schwefelsäure und des Baryts. Die vollständige Reduction des schwefelsauren Salzes zu Schwefelmetall erfolgt jedoch in diesem Falle nur in der Weissglühhitze; in der Rothglühhitze dagegen bleibt ein Theil des Alkalis unzersetzt, während die mit demselben verbundene Schwefelsäure zu Schwefel reducirt wird, welcher mit dem gebildeten Schwefelmetall in Verbindung tritt. Man erhält daher ein Schwefelmetall von grösserem Schwefelgehalt als dasjenige, welches dem neutralen schwefelsauren Alkali entspricht. Daher mag es kommen, dass das durch Glühen eines Gemenges von schwefelsaurem Baryt und Kohle erhaltene

Schwefelbaryum gewöhnlich mit gelber Farbe im Wasser sich löst, während ein durch sehr heftiges Glühen erhaltenes Schwefelbaryum mit *ausgekochtem* Wasser eine farblose Flüssigkeit bildet; an der Luft wird jedoch auch diese Flüssigkeit bald gelb, indem der Sauerstoff der Luft mit dem Wasserstoff des Schwefelwasserstoffs von einem Theil des schwefelwasserstoffsäuren Baryts zu Wasser sich verbindet; und der freiwerdende Schwefel mit unzersetztem schwefelwasserstoffsäurem Baryt zu einer gelbgefärbten Flüssigkeit in Verbindung tritt, die mithin schwefelhaltigen schwefelwasserstoffsäuren Baryt (d. h. hydrothionsäuren und hydrothionigsäuren Baryt) und freien Baryt enthält, und daher, durch Säuren zersetzt, Schwefel (læc sulphuris) fallen lässt. Bei der Annahme, dass sich das Schwefelbaryum *als solches* im Wasser löse, würde der Sauerstoff der Luft einen Theil Baryum des Schwefelbaryums zu Baryt oxydiren; und die Auflösung somit Schwefelbaryum mit überschüssigem Schwefel neben Baryt enthalten. — Auch mehrere andere schwefelsäure Metalloxyde lassen sich durch Glühen mit Kohle in entsprechende Schwefelmetalle verwandeln, d. h. in solche, in welchen das Verhältniss des Schwefels zu dem Metall dasselbe ist, wie in dem schwefelsäuren Salz, aus welchem sie entstanden, (z. B. schwefelsäures Zinkoxyd, Manganoxyd, Eisenoxydul) man erhält aber in der Regel weniger Schwefelmetall, als man erhalten sollte, theils weil aus diesen schwefelsäuren Salzen durch blosser Hitze die Schwefelsäure ausgetrieben, mithin ein Theil des Salzes zersetzt wird, ehe die Reduction bis zum Mittelpunkt der Masse sich fortpflanzen konnte, theils weil die Kohle selbst sehr vielen Schwefelmetallen den Schwefel entzieht, und mit demselben als Schwefelkohlenstoff entweicht. — Noch andere schwefelsäure Metalloxyde bilden ein Schwefelmetall, welches nur halb soviel Schwefel enthält, als das Salz, aus welchem es entstand. — Diess ist z. B. der Fall bei dem schwefelsäuren Kupferoxyd, offenbar desswegen, weil das diesem Salz entsprechende Schwefelmetall beim Glühen die Hälfte des Schwefels fahren lässt; denn es versteht sich von selbst, dass durch diese Methode überhaupt nur solche Schwefelmetalle gebildet

werden können, welche durch Glühen nicht zersetzt werden. — Solche schwefelsaure Metalloxyde endlich, welche die Säure bei höherer Temperatur fahren lassen, und deren Metalle zu dem Sauerstoff eine sehr grosse Verwandtschaft haben, wie es bei den schwefelsauren Erden der Fall ist, verlieren alle Säure, es bildet sich kein Schwefelmetall, und das Metalloxyd bleibt rein zurück. — Nur bei der schwefelsauren Bittererde erzeugt sich etwas Schwefelmagnesium, nebst einem grossen Ueberschuss von Bittererde, und die Bittererde gibt auch durch dieses Verhalten zu erkennen, dass sie zwischen den Alkalien und Erden in der Mitte stehe.

Der Schwefel verbindet sich mit den meisten Metallen in mehr als einem Verhältniss, und jedem Oxyd eines Metalls entspricht in der Regel auch eine Schwefelverbindung desselben Metalls. Unter den verschiedenen Schwefelungsstufen eines Metalls gibt es gewöhnlich nur eine, welche, wenn sie bei abgehaltenem Zutritt der Luft geglüht wird, allen Schwefel zurückhält, und meistens ist es diejenige, welche der stärksten Salzbasis entspricht, die dasselbe Metall mit Sauerstoff bildet, d. h. welche so zusammengesetzt ist, dass wenn das Metall durch den Sauerstoff des Wassers in diese Oxydationsstufe sich verwandelte, der Wasserstoff des zersetzenden Wassers genau hinreichen würde, den Schwefel in Schwefelwasserstoffgas zu verwandeln. Hieraus folgt ferner, dass wenn ein solches Schwefelmetall zu einem schwefelsauren Metalloxyd sich oxydirt, ein *neutrales* schwefelsaures Salz gebildet werden muss. Stellen wir uns nemlich zuerst vor, das Schwefelmetall verwandle sich in schwefelwasserstoffsäures Metalloxyd, so beträgt das Volumen des Wasserstoffs der Säure das doppelte von dem Volumen des Sauerstoffs der Basis. Soll sich aber der Schwefel des Schwefelwasserstoffgases in Schwefelsäure verwandeln, so muss sich das Wasserstoffgas desselben gegen ein anderthalbmal so grosses Volumen Sauerstoffgas austau-

tauschen, mithin enthält die Schwefelsäure des zu bildenden schwefelsauren Salzes dreimal so viel Sauerstoff als die Basis, d. h. das Salz ist ein neutrales, denn die Erfahrung lehrt, dass in den neutralen schwefelsauren Salzen der Sauerstoff der Säure das Dreifache ist von dem der Basis. — Das so eben Gesagte wird jedoch erst bei der Lehre von dem Mischungsgewicht ganz deutlich werden. — Wenn ein Metall mit Sauerstoff zwei Salzbasen bildet, und wenn einer jeden derselben eine Schwefelverbindung entspricht, so wird sich wiederum, wenn diese Schwefelmetalle unter Einwirkung von Säuren durch Wasser zersetzt werden, ein mit Schwefel gesättigtes Schwefelwasserstoffgas bilden, und die Säure wird sich mit dem zu gleicher Zeit gebildeten Oxydul oder Oxyd verbinden, wie dieses bei den Verbindungen des Kupfers mit Schwefel der Fall ist; es kann jedoch auch eine andere Art von Zersetzung statt finden, wenn nemlich das Metall vorzugsweise geneigt ist, eine höhere Schwefelverbindung zu bilden, als diejenige ist, welche dem Oxyd entspricht. — So gibt es ein Eisenoxydul und ein Eisenoxyd, und diesen entsprechende Schwefelverbindungen: das dem Oxydul entsprechende Schwefeleisen wird durch verdünnte Säuren in Schwefelwasserstoffgas und in ein Eisenoxydulsalz zersetzt, aber das dem Oxyd entsprechende Schwefeleisen zersetzt sich nicht in Schwefelwasserstoffgas und Oxydsalz, sondern es wird eine noch höhere Schwefelverbindung neben Schwefelwasserstoffgas und Eisenoxydulsalz gebildet.

Sehr viele Metalle verbinden sich mit dem Schwefel in mehreren Verhältnissen, als mit dem Sauerstoff: so verbindet sich z. B. das Kalium mit dem Schwefel in wenigstens 5 verschiedenen Verhältnissen, während man nur 2 Verbindungen dieses Metalls mit dem Sauerstoff mit Bestimmtheit kennt; das Eisen verbindet sich mit dem Schwefel in 4 Verhältnissen, während man nur 2 Sauerstoffverbindungen kennt: Es würde schon angeführt, dass höhere Schwefelverbindungen anderer Metalle mittelst der entsprechenden Kaliumverbindungen des Schwefels

dargestellt werden können. Solche Schwefelverbindungen, welche einer nicht existirenden höheren Oxydationsstufe entsprechen, werden durch verdünnte Säuren entweder gar nicht zersetzt, wie eine gewisse Verbindung des Eisens mit Schwefel, (Schwefelkies), oder, wenn sie zersetzt werden, scheidet sich neben dem sich entwickelnden Schwefelwasserstoffgas unverbundener Schwefel aus.

Alle Schwefelmetalle sind fest, die meisten sind spröde, auch wenn die Metalle sehr dehnbar sind. Einige zeigen Metallglanz, sind undurchsichtig, wie z. B. Schwefeleisen, und heissen dann *Kiese*; andere sind ohne Metallglanz, durchscheinend, und führen dann den Namen *Blenden*, z. B. Schwefelzink. Die meisten sind krystallisirbar. Ihr specif. Gewicht ist immer geringer, als das des Metalls, wenn dieses letztere nicht; wie es bei dem Kalium und Natrium der Fall ist, geringer ist, als das des Schwefels. Die Schwefelverbindungen der leicht schmelzbaren Metalle sind schwerer, die der schwer schmelzbaren leichter schmelzbar, als das Metall; die Verschiedenheit in dem Grad der Schmelzbarkeit ist gewöhnlich sehr beträchtlich. Meistens sind die Schwefelmetalle weniger flüchtig als das reine Metall, übrigens lassen sich einige schon unter der Rothglühhitze verdampfen, wie Schwefelquecksilber, Schwefelarsenik.

Von den Schwefelmetallen, welche sich durch Hitze nicht verflüchtigen lassen, scheint nur das Schwefelgold durch höhere Temperatur in verdampfenden Schwefel und zurückbleibendes Metall zersetzt zu werden; die übrigen werden entweder, wenn sie bei abgehaltenem Zutritt der Luft geglüht werden, gar nicht zersetzt, oder es verflüchtigt sich hierbei in der Regel nur so viel Schwefel, dass ein Schwefelmetall zurückbleibt, welches der stärksten Salzbasis dieses Metalls entspricht. — Vollkommen trockenes Sauerstoffgas oder atmosphärische Luft zeigt auf die Schwefelmetalle bei der gewöhnlichen Temperatur keine Einwirkung; alle

werden aber bei einer höheren Temperatur durch reines Sauerstoffgas oder atmosphärische Luft zersetzt, wobei theils schwefligsaures Gas und Metall oder Metalloxyd, theils schwefelsaures Metalloxyd sich bildet. — Schwefligsaures Gas und Metall bildet sich da, wo die Verwandtschaft des Metalls zu dem Sauerstoff sehr gering ist, wie beim Erhitzen der Schwefelverbindungen der edlen Metalle, des Schwefelquecksilbers (Zinnobers), an der Luft; schwefligsaures Gas und Metalloxyd da, wo die Verwandtschaft des Metalls zu dem Sauerstoff grösser, aber die Verwandtschaft des Oxyds zu der Schwefelsäure nicht sehr gross ist, wie bei Schwefel-Antimon,-Wismuth u. a., auch bei dem Schwefeleisen in hoher Temperatur; schwefelsaures Metalloxyd da, wo die Verwandtschaft des Metalls zu dem Sauerstoff und des Oxyds zu der Schwefelsäure beträchtlich ist, wie bei dem Schwefelkupfer, bei dem Schwefeleisen in nicht zu hoher Temperatur, zum Theil beim Schwefelzink, besonders aber bei den Verbindungen der Alkalimetalle mit Schwefel. — Feuchtes Sauerstoffgas oder atmosphärische Luft wirken bei der gewöhnlichen Temperatur auf solche Schwefelmetalle oxydierend ein, deren Metalle leicht oxydirbar sind, wie die Metalle der Alkalien, das Eisen u. s. f.

Während bei weitem die meisten Chlormetalle im Wasser (als solche, oder als salzsaure Metalloxyde) löslich sind, so sind dagegen die wenigsten Schwefelmetalle im Wasser löslich. — Im Wasser lösen sich vorzüglich auf die Schwefelverbindungen der Alkalimetalle, auch einige Schwefelverbindungen der Erdmetalle, wie Schwefelberyllium; die Verbindungen aller übrigen Metalle mit Schwefel sind aber entweder im Wasser ganz unauflöslich, oder wenn auch der seltene Fall eintritt, dass sich einige, wie z. B. das Schwefelarsenik, im Wasser lösen, wenn man sie demselben in fein zertheiltem Zustand darbietet, so werden sie doch durch Säuren daraus niedergeschlagen. — Dagegen lösen sich mehrere Schwefelmetalle, namentlich die von elektronegativen Metallen gebildeten, die entweder nicht, oder nur unter besondern Umständen im Wasser löslich sind, wie Schwefelantimon, Schwefelarsenik, unter Vermittlung der für sich auflöslichen, durch elektropositive

Metalle gebildeten Schwefelmetalle, im Wasser auf, und lassen sich daraus durch stärkere Säuren wieder niederschlagen. — Es entsteht nun hier wiederum die Frage, wie man diese Auflösungen der Schwefelmetalle in Wasser zu betrachten habe, ob sie sich als solche im Wasser lösen, oder ob das Wasser zersetzt werde und ein hydrothionsaures Metalloxyd sich bilde? Diese Frage lässt sich für die Schwefelmetalle eben so wenig mit Bestimmtheit entscheiden, als für die Chlormetalle u. s. f.

Einige Schwefelmetalle verbinden sich, wie schon angeführt wurde, mit dem Oxyd desselben Metalls, andere, (Kalium), verbinden sich mit Schwefelwasserstoff, viele endlich verbinden sich unter sich, meistens in bestimmten Verhältnissen, und mehrere solcher zusammengesetzter Schwefelmetalle kommen in der Natur vor.

Die *Reduction* der Metalle aus den Schwefelmetallen ist in der Regel complicirter als die aus den Oxyden: diese letzteren braucht man in den meisten Fällen blos mit Kohle zu glühen, um das Metall zu erhalten. Mehrere Schwefelmetalle werden zwar auch durch Glühen mit Kohle zersetzt unter Bildung von Schwefelkohlenstoff, aber es wird hierzu eine sehr hohe Temperatur erfordert, und nicht immer vermag die Kohle den ganzen Schwefelgehalt zu entziehen; man wendet daher diese Methode nie an. Wasserstoffgas entzieht nur wenigen Schwefelmetallen den Schwefel, mit welchem es sich zu Schwefelwasserstoffgas verbindet, wenn man es über das glühende Schwefelmetall leitet, namentlich dem Antimon, Wismuth, Silber, also gerade solchen Schwefelmetallen, aus welchen sich das Metall auch auf andere Weise sehr leicht isoliren lässt; andere Metalle treten den Schwefel nur theilweise, die meisten gar nicht an das Wasserstoffgas ab. Aus einigen Schwefelmetallen lässt sich das Metall auf die Weise erhalten, dass man sie mit einem Metall erhitzt, das zu dem Schwefel eine grössere

Verwandtschaft hat: so aus Schwefel-Quecksilber, — Antimon-, Wismuth, durch Glühen mit Eisen, wobei Schwefel-eisen gebildet wird. Die gebräuchlichste Methode, die Metalle aus ihren Schwefelverbindungen zu isoliren, besteht jedoch darinn, dass man das Schwefelmetall zuerst in ein Metalloxyd verwandelt, und dieses letztere dann durch Glühen mit Kohle reducirt. Dieses geschieht durch das *Abschwefeln* oder *Rösten*, indem das Schwefelmetall gelinde, unter häufigem Umrühren, an der Luft erhitzt wird. Der Schwefel entweicht als schweflige Säure und das Metall bleibt in der Regel oxydirt zurück. — Ist jedoch seine Verwandtschaft zum Sauerstoff sehr gering, so bleibt es rein zurück, und man erhält daher z. B. aus Schwefelquecksilber, Schwefelsilber, reines Metall. Auch in dem Fall, wenn bei diesem Rösten der Sauerstoff der Luft nicht hinreicht, den Schwefel und zugleich das Metall zu oxydiren, erhält man reines Metall, wie z. B. bei dem Rösten des Schwefelbleis, wo dann gerade dieses ohne allen Zusatz erhaltene Blei das reinste ist. Gewöhnlich bildet sich auch schwefelsaures Metalloxyd, und man kann dann durch Zusatz einer Basis (Kalk), welche sich mit der Säure verbindet, das Oxyd von der Säure trennen, wie dieses beim Ausscheiden des Bleis aus dem Schwefelblei üblich ist. Zu der Reduction des gebildeten Metalloxyds bedarf man nicht einmal immer der Kohle; sie kann bisweilen durch beigemengtes Schwefelmetall selbst bewirkt werden, indem der Schwefel mit dem Sauerstoff des Oxyds schweflige Säure bildet, und auf diese Weise sowohl aus dem Oxyd als aus dem Schwefelmetall, Metall gewonnen wird, wie dieses wiederum beim Ausschmelzen des Bleis aus Schwefelblei der Fall ist. — Ist das Schwefelmetall mit einer grösseren Menge anderer Schwefel-metalle verbunden, so ist die Ausscheidung des reinen Metalls oft weit verwickelter. So wird in Europa das meiste Kupfer aus einem mit Schwefeleisen verbundenen Schwefelkupfer (dem sogenannten Kupferkies) gewonnen. Hier ist der Gang im Wesentlichen der, dass man zuerst den grössten Theil des Schwefeleisens entfernt, das erhaltene reinere Schwefelkupfer durch Rösten in Kupferoxyd verwandelt, und dieses durch Kohle re-

ducirt. Die Entfernung des Schwefeleisens geschieht auf eine sehr sinnreiche Weise. Man röstet das Erz, wodurch Kupfer- und Eisen-Oxyd, zum Theil mit Schwefelsäure verbunden, erhalten werden. Würde man nun diese Oxyde mit Kohle allein glühen, so würde der grössere Theil Eisen mit dem Kupfer verbunden bleiben, und ein, nur weniger Schwefel enthaltendes, Product erhalten werden. Man setzt daher Kieselerde (Quarz, oder quarzreiche Fossilien) zu. Diese schützt durch ihre grosse Neigung, sich mit dem Eisenoxydul zu kieselurem Eisenoxydul zu verbinden, das letztere vor der Reduction, und macht, dass dieses Metall dem grössern Theil nach in die Schlacke übergeht. — Bei der Ausscheidung eines Metalls aus einem zusammengesetzten Schwefelmetall kann auch der Fall vorkommen, dass man zunächst die Metalle in Verbindung mit einander erhält. So wird bei der Ausscheidung des Silbers aus einem Schwefelsilber haltenden Schwefelblei zunächst ein silberhaltiges Blei (welches auch wohl Kupfer u. s. f. enthalten kann) gewonnen. Erhitzt man dasselbe an der Luft, so werden die leicht oxydirbaren Metalle oxydirt, und das Silber scheidet sich rein aus. Die Verbindungen der Alkalimetalle mit Schwefel werden durch das Rösten nicht in reine Metalloxyde, sondern in schwefelsaure Metalloxyde verwandelt. Wollte man daher aus solchen Schwefelmetallen das Metall isoliren, so müsste zuerst aus dem erhaltenen schwefelsauren Salz das reine oder kohleure Oxyd dargestellt werden.

7) Metalle und Selen.

Das Verhalten des Selens zu den Metallen ist dem des Schwefels so vollkommen analog, dass, so weit überhaupt das erstere untersucht worden ist, das von dem letzteren Angeführte auch für das erstere gilt. Man erhält die Selenmetalle auf ähnliche Weise, wie die Schwefelmetalle, theils durch unmittelbares Zusammenschmelzen, wobei ebenfalls bisweilen, wie bei dem Schwefel, eine, jedoch schwächere, Feuerentwicklung eintritt, theils indem man Selenwasserstoffsäure, oder selenwasserstoffsäure Alkalien mit aufgelösten Metallsalzen zusammenbringt, theils indem man Selen

mit reinen oder kohlen sauren Metalloxyden, namentlich Alkalien, erhitzt.

8) *Metalle und Kohlenstoff.*

Die Verbindungen des Kohlenstoffs mit den Metallen sind im Ganzen beschränkt, und von wenig Interesse. Ein einziges Metall, das Eisen, welches mit verschiedenen Mengen von Kohlenstoff, Stahl und Gusseisen bildet, verdient wegen der in technischer Hinsicht so höchst merkwürdigen Eigenschaften, die es durch diese Verbindung erhält, in dieser Beziehung besonders angeführt zu werden. Die Kohlenstoffmetalle bilden sich theils beim Glühen von Metallen oder Metalloxyden in Berührung mit Kohle, theils beim Erhitzen von Cyanmetallen bei abgehaltenem Luftzutritt, wobei der Stickstoff des Cyans als Stickgas entweicht und ein Kohlenstoffmetall zurückbleibt. Diese letztere Methode findet bei solchen Metallen eine Anwendung, die zum Sauerstoff keine zu grosse und keine zu geringe Verwandtschaft haben; denn die Verbindungen des Cyans mit den Alkalimetallen werden bei abgehaltenem Luftzutritt durch Glühen nicht zersetzt, und die Verbindungen des Cyans mit den edlen Metallen entwickeln beim Glühen Cyangas, und es bleibt reines Metall. Gerade hieraus erhellt nun aber auch, dass wenn ein Cyanmetall Stickgas beim Glühen entwickelt, der zurückbleibende Kohlenstoff mit dem Metall chemisch verbunden und nicht mechanisch gemengt ist, was auch noch daraus sich ergibt, dass das Metall und die Kohle durch Schlämmen nicht von einander getrennt werden können. Die Metalle verlieren durch ihre Verbindung mit Kohlenstoff an Geschmeidigkeit und können dadurch sogar ganz spröde werden.

Da die Metalle so wenig geneigt sind, Verbindungen mit dem Kohlenstoff einzugehen, so kann von einer Isolirung (Reduction) derselben aus den Kohlenstoffmetallen selten die Rede seyn. — Das einzige in technischer Hinsicht wich-

tige Beispiel liefert das Eisen. Beim Ausschmelzen des Eisens aus seinen Erzen erhält man zunächst ein mit Kohle verbundenes Eisen (Gusseisen, Roheisen), welches diesem Gehalt an Kohle seine Schmelzbarkeit und Sprödigkeit verdankt. Soll ein hämmerbares Eisen (Stabeisen) dargestellt werden, so muss man die Kohle des Gusseisens fortschaffen. Dieses geschieht durch den sogenannten *Frischprocess*. Man bedeckt das Gusseisen mit Kohle und Frischschlacke, d. h. der leichtschmelzbaren Verbindung der aus der Asche der Kohle herstammenden Kieselerde mit Eisenoxydul, welche sich bei dieser Operation bildet, und schmilzt so das Gusseisen um. Ein Theil Eisen verbrennt zu Oxydul, auch ein Theil der Kohle verbrennt; der grösste Theil der Kohle aber wird dadurch entfernt, dass man die Schlacke in die geschmolzene Gusseisenmasse einrührt. Das oxydirte Eisen der Schlacke wird hierbei durch die Kohle reducirt, welche sich selbst in Kohlenoxydgas verwandelt, und als solches entweicht und an der Oberfläche des Eisens verbrennt. Im Verhältniss, als die Kohle des Gusseisens entfernt wird, nimmt die Flüssigkeit des Eisens ab: es wird zähe, und erstarrt zuletzt ganz. Aus dem gefrischten Eisen wird dann durch grosse Hämmer oder Walzen die mechanisch eingemengte Schlacke ausgepresst und dasselbe zu Stäben ausgeschmiedet. Dieses ist die gewöhnliche Frischmethode (deutsche Frischschmiede). — Kleinere Mengen von Eisen können auch durch blosses Schmelzen an der Luft entkohlt (d. h. gefrischt) werden, in welchem Fall die Kohle grösstentheils dadurch entfernt wird, dass sie auf Kosten des Sauerstoffs der Luft verbrennt. Hierbei verbrennt auch ein grosser Theil Eisen, aber die mechanische Beimengung von Schlacke wird mehr vermieden (Wallonenschmiede).

9) *Metalle und Stickstoff.*

Ob die Metalle mit Stickstoff verbunden werden können, lässt sich noch nicht mit Sicherheit behaupten. Nach der Angabe von Despretz verbindet sich das in der Glühhitze auf Ammoniakgas einwirkende Eisen mit Stickstoff (vergl. S. 245).

10) *Metalle und Kohlenstickstoff (Cyan).*

Während der Kohlenstoff nur mit wenigen Metallen Verbindungen eingeht, die nicht die entfernteste Analogie mit den Verbindungen des Sauerstoffs, Chlors, Jods u. s. f., und des Schwefels mit den Metallen zeigen, und während der Stickstoff mit den Metallen gar nicht in Verbindung treten zu können scheint, so sieht man jetzt aus der Verbindung dieser Stoffe, welche beide nur mit Sauerstoff Säuren bilden, und von denen der letztere ausserdem mit Wasserstoff die hinsichtlich ihrer Zusammensetzung so isolirt stehende Salzbasis, das Ammoniak, bildet, einen Körper — das Cyan — entstehen, welcher dem Chlor, Brom, Jod, Schwefel im höchsten Grade analog ist, und sich an diese Körper, gleichsam als ein Element, anschliesst. — Es scheint, dass alle Metalle mit Cyan verbunden werden können, aber nur wenige lassen sich mit demselben direct verbinden, da die Mehrzahl der Cyanmetalle durch höhere Temperatur theils in Cyangas und Metall, theils in Stickgas und Kohlenstoffmetall zersetzt wird; nur das Kalium (und ohne Zweifel auch das Natrium) absorbirt das Cyangas mit Hülfe der Wärme sehr rasch; die Verbindung erfolgt unter Lichtentwicklung. Ueberhaupt aber erhält man die Cyanmetalle entweder unmittelbar, wenn man Cyanwasserstoffsäure (Blausäure) mit Metalloxyden zusammenbringt, oder erst beim Abdampfen, indem der Wasserstoff der Blausäure mit dem Sauerstoff des Metalloxyds zu Wasser sich verbindet. Einige Cyanmetalle erhält man durch Glühen von Stickstoff und Kohlenstoff enthaltenden organischen Materien mit Metalloxyden, namentlich mit Kali, wie dieses bei dem Stickstoff ausführlich erörtert wurde; und wenn man auch auf diese Weise nur sehr wenige Cyanmetalle, und diese nicht rein, darstellen kann, so dient doch das dabei erhaltene Product mittelbar zur Darstellung aller übrigen Cyanmetalle. Im Verschlussenen erhitzt, zersetzen sich einige Cyanmetalle, wie das Cyankalium, nicht

andere werden unter Entwicklung von Stickgas und Bildung von Kohlenstoffmetall zersetzt, wie das Cyaneisen, Cyanblei u. a.; noch andere in Cyangas und Metall, wie Cyanquecksilber, und, theilweise, Cyansilber. — An der Luft erhitzt, werden alle Cyanmetalle zersetzt, unter Bildung von Kohlensäure, Metalloxyd oder Metall, und Entwicklung von Stickgas. — Im Wasser lösen sich sehr viele Cyanmetalle (als Cyanmetalle oder als blausaure Metalloxyde) auf, so das Cyankalium, Cyanquecksilber; andere, wie das Cyansilber, lösen sich nicht auf. — Die Zusammengesetztheit des Cyans macht, dass die Cyanmetalle, wenn sie mit wenig Wasser schnell erhitzt werden, wie z. B., wenn feuchtes Cyanquecksilber destillirt wird, verschiedene Verbindungen entstehen lassen, namentlich Kohlensäure, Ammoniak, Blausäure, Metall (oder Metalloxyd). Alle Cyanmetalle entwickeln mit Salzsäure, einige auch mit andern wässrigen Säuren, Blausäure,

Die Cyanmetalle sind in hohem Grade geneigt, sich mit andern Cyanmetallen zu verbinden; diese Verbindungen kann man entweder als Salze betrachten, in welchen das Cyan die Rolle des Sauerstoffs spielt, und das eine Cyanmetall Säure, das andere Basis ist, oder als Doppelcyanüre, und, sofern sie sich im Wasser lösen, als blausaure Doppelsalze. — Auch verbinden sich einige Cyanmetalle mit dem Oxyd desselben Metalls, wie mehrere Chlor- und Schwefel-Metalle; so erhält man z. B. Cyanquecksilber-Quecksilberoxyd, wenn man die wässrige Lösung des Cyanquecksilbers in der Hitze mit Quecksilberoxyd sättigt, zur Krystallisation abdampft, und die erhaltenen Krystalle trocknet.

Da sich alle Cyanmetalle durch Glühen an der Luft in Metalloxyd oder Metall zersetzen, so wird die Isolirung der Metalle aus den Cyanmetallen auf die Reduction der Metalle aus den Metalloxyden zurückgeführt.

II) *Metalle und Phosphor.*

Die Verwandtschaft des Phosphors zu den Metallen ist bedeutend geringer als die des Schwefels, und ohnediess geringer als die des Chlors u. s. f. Man erhält die Phosphormetalle: 1) indem man Phosphor mit dem glühenden oder geschmolzenen Metall zusammenbringt, z. B. denselben in Dämpfen durch das glühende Metall hindurchtreibt. Auch die Verbindung des Phosphors mit einigen Metallen erfolgt unter Feuerentwicklung. 2) Indem man reine oder kalkhaltige Phosphorsäure mit Metall, mit oder ohne Kohle, zusammenglüht, wobei ein Theil des Metalls, oder die Kohle, mit dem Sauerstoff der Phosphorsäure, und ein anderer Theil Metall mit dem Phosphor sich verbindet. 3) Indem man das phosphorsaure Metalloxyd mit Kohlenpulver glüht. 4) Indem man ein Metalloxyd mit Phosphor erhitzt, wobei ein Theil Phosphor mit dem Sauerstoff des Metalloxyds, ein anderer Theil mit dem Metall sich verbindet. 5) Durch Zusammenbringen von Phosphorwasserstoffgas mit Metalloxyden oder deren Auflösungen in Säuren.

Die Phosphormetalle sind fest, undurchsichtig, von metallischem Glanz, fast ohne Ausnahme spröde. Mehrere verlieren den Phosphor bei sehr hoher Temperatur, und es gründet sich hierauf eine Bereitungsart des Phosphors, nemlich die aus phosphorsaurem Bleioxyd und Kohlenpulver, indem hiebei zuerst Phosphorblei gebildet wird, welches bei fortwährender Einwirkung einer starken Glühhitze den grössten Theil Phosphor fahren lässt. Der Phosphor aller Phosphormetalle verbrennt bei höherer Temperatur, und es bildet sich bisweilen irgend ein basisches, nie ein neutrales phosphorsaures Salz; daher verflüchtigt sich immer eine bedeutende Menge Phosphor, wenn man ein neutrales phosphorsaures Salz durch Glühen mit Kohle in ein Phosphormetall verwandelt.

In seinem Verhalten zu den Metallen zeigt der Phosphor keine bemerkenswerthe Analogie mit dem Schwefel, Chlor u. s. f. Da der Phosphor mit dem Wasserstoff keinen sauren, sondern vielmehr einen basischen Körper bildet, — wie dieses wenigstens aus der Verbindung des Phosphorwasserstoffgases mit dem jodwasserstoffsauren Gas zu einem in Würfeln krystallisirenden Körper zu erhellen scheint — so muss, wenn ein Phosphormetall durch Wasser zersetzt wird, der Hergang ein ganz anderer seyn, als wenn ein Schwefel- oder Chlor-Metall sich durch Wasser zersetzt. Das Metall sowohl, als ein Theil des Phosphors, werden durch den Sauerstoff des Wassers oxydirt, während ein anderer Theil Phosphor mit dem Wasserstoff des Wassers entweichendes Phosphorwasserstoffgas bildet; so bildet sich z. B., wenn Wasser durch Phosphorbaryum zersetzt wird, Phosphorwasserstoffgas und unterphosphorigsaurer Baryt.

Die *Reduction* der Metalle aus den Phosphormetallen würde mit nicht geringen Schwierigkeiten verbunden seyn, sie hat übrigens wenig praktisches Moment, da kein einziges Metall in Verbindung mit Phosphor, und nur wenige Metalloxyde in Verbindung mit Phosphorsäure in der Natur angetroffen werden. Manche Phosphormetalle verlieren zwar in höherer Temperatur den Phosphor, aber schwerlich dürfte dieses je vollständig der Fall seyn, und man müsste daher vor allem den Phosphor vollständig entfernen, was z. B. auf die Art geschehen könnte, dass man das Phosphormetall durch Erhitzen mit Salpetersäure in phosphorsaures Metalloxyd, dieses hierauf durch Schwefelsäure in ein schwefelsaures Salz verwandelte, die Phosphorsäure durch Alkohol, in welchem das schwefelsaure Salz unauflöslich ist, entfernte, und nun aus dem schwefelsauren Salz das Metall nach den oben angegebenen Methoden isolirte. — Einen Fall gibt es jedoch, in welchem die Entfernung des Phosphors aus einem Phosphormetall von praktischem Interesse seyn würde. Einige

Eisenerze nemlich enthalten phosphorsaures Eisenoxyd beige-mengt, welches beim Ausschmelzen des Eisens mit Kohle in Phosphoreisen verwandelt wird, so dass man also ein durch Phosphor verunreinigtes Eisen bekommt, welches dadurch *kaltbrüchig* wird, d. h. die Eigenschaft erhält, sich zwar in der Glühhitze hämmern zu lassen, aber in der Kälte beim Biegen zu brechen. Bis jetzt hat man kein Mittel gefunden, diesen grossen Fehler zu verbessern.

12) *Metalle und Silicium.*

Die Verbindungen des Siliciums mit den Metallen sind wenig gekannt; so weit man sie aber kennt, zeigt das Silicium auch in dieser, wie in andern Beziehungen, eine grosse Analogie mit dem Kohlenstoff. Silicium, wenn es einmal in *isolirtem* Zustand sich befindet, verbindet sich, gerade wie der Kohlenstoff, sehr schwer mit den Metallen; doch konnte Blei, Zinn, Kupfer, Silber vor dem Löthrohr damit zusammengeschmolzen werden. In dem Augenblick aber, wo das Silicium aus Kieselerde reducirt wird, verbindet es sich mit vielen Metallen, mit denen es in Berührung kommt, jedoch immer in geringer Menge. — So wird, wenn man reines Platin mit einem Gemeng von Kohle und Thon (kieselsaurer Thonerde), oder blos in Berührung mit gewöhnlicher Kohle (welche eine kieselerdehaltige Asche liefert) zusammenschmilzt, ein siliciumhaltiges Platin erhalten, welches bedeutend härter ist als reines Platin. — Das Eisen lässt sich durch Silicium, ohne allen Zusatz von Kohle, in Stahl verwandeln, d. h. es erhält durch Verbindung mit Silicium die Eigenschaft, sich härten zu lassen.

13) *Metalle und Bor.*

Von den Verbindungen der Metalle mit dem Bor weiss man sehr wenig; ob sich das Kalium mit Bor verbinden könne, ist zweifelhaft; mit Eisen scheint es sich verbinden zu lassen. Auf jeden Fall ist das Bor wenig geneigt, sich

mit Metallen zu verbinden, und schliesst sich daher auch in dieser Beziehung an den Kohlenstoff und das Silicium an.

14) *Metalle und Wasserstoff.*

Nur sehr wenige Metalle verbinden sich mit dem Wasserstoff, nemlich Arsenik und Tellur, also gerade solche Metalle, die auch in anderer Beziehung eine sehr grosse Analogie mit gewissen nicht-metallischen Körpern zeigen. Das Tellur bildet mit dem Wasserstoff eine dem Schwefelwasserstoff analoge Säure; nicht so das Arsenik, das sich weit mehr dem Phosphor analog zeigt. Ob das Kalium mit Wasserstoff verbunden werden könne, ist sehr zweifelhaft.

B) *Verhalten der Metalle zu den Metallen.*

Wenn ein jedes Metall sich mit einem jeden andern verbinden könnte, so würde, wenn die Zahl der Metalle $=n$ ist, die Anzahl der möglichen binären Verbindungen $\frac{n(n-1)}{2}$, also 820 seyn, da man gegenwärtig 41 verschiedene Metalle unterscheidet. Mehrere dieser Verbindungen sind aber noch gar nicht untersucht, und manche Metalle konnten bis jetzt, aller angewendeten Bemühungen ungeachtet, nicht mit einander verbunden werden. Die Verbindungen der Metalle mit einander nennt man *Legirungen* (alliages), die des Quecksilbers mit andern Metallen werden gewöhnlich mit dem Namen *Amalgame* bezeichnet. Wollte man einem Metall, welches eine, wenn auch noch so kleine, Menge eines andern Metalls enthält, den Namen Legirung geben, so würden alle Metalle, so wie sie im Handel vorkommen, wenn sie nicht mit besonderer Sorgfalt dargestellt worden sind, Legirungen genannt werden müssen; — so enthält alles Blei etwas Silber, alles Kupfer etwas Eisen, alles Zinn Spuren von Arsenik u. s. f. Den Namen Legirung erhalten aber nur solche metallische

Massen, in welchen die Eigenschaften eines Metalls durch ein anderes bedeutend modificirt werden, wie z. B. die des Kupfers durch das Zink im Messing. Es kommt jedoch bisweilen der Fall vor, dass die Eigenschaften eines Metalls durch sehr kleine Mengen eines fremden bedeutend modificirt werden, so namentlich die Eigenschaften des Eisens durch sehr kleine Beimengungen von Silber, Rhodium u. s. f.

Die Metalle verbinden sich mit einander theils innig, nach bestimmten Verhältnissen, theils schmelzen sie blos zusammen, und bilden Verbindungen, die von derselben Natur sind, wie z. B. eine Verbindung von Wasser und Alkohol, oder wenn ein Salz sich im Wasser löst. Es ist aus diesem Grunde oft sehr schwer, eine Verbindung nach bestimmten Verhältnissen hervorzubringen, weil diese, wenn sie auch wirklich existirt, mit einem Ueberschuss des einen oder des andern Metalls zusammenschmilzt, den man in der Regel nicht leicht entfernen kann. Bisweilen gelingt dieses durch die Krystallisationsfähigkeit der Verbindung, oder dadurch, dass man den Ueberschuss des einen Metalls verflüchtigt; — so ist z. B. der *arbor Dianae* eine durch Kunst darstellbare krystallisirte Verbindung von Silber und Quecksilber, welche auch in der Natur vorkommt; so lässt sich aus einer Legirung von überschüssigem Zink und Kupfer der Ueberschuss des ersteren Metalls, aber nur dieser, durch Destillation entfernen. — An welchen Merkmalen man eine bestimmte Verbindung eines Metalls mit einem andern erkennen könne, lässt sich erst durch die Lehre von dem Mischungsgewicht deutlich machen. Die dem Schwefel und Phosphor analogen Metalle, welche mit Sauerstoff mehr oder weniger ausgezeichnete Säuren bilden, wie Arsenik, Tellur und Antimon, sind vorzüglich geneigt, mit andern elektropositiveren Metallen in bestimmten Verhältnissen sich zu verbinden, und die Natur bietet viele Beispiele solcher Verbindungen dar.

Wenn Metalle sich mit einander verbinden sollen, so

muss wenigstens das eine in einem flüssigen Zustand sich befinden. Ist dann die Verwandtschaft beider zu einander gross, so kann eine Verbindung statt finden, auch wenn ihre Schmelzbarkeit sehr verschieden ist; so verbindet sich z. B. Quecksilber mit Gold schon in der Kälte. Ist dagegen das eine Metall sehr flüchtig, und das andere sehr schwerschmelzbar, so erfolgt keine Verbindung, wenn die Verwandtschaft beider sehr gering ist, wie bei Quecksilber und Eisen; oder die Verbindung findet bloß bei mässiger Hitze statt, wird aber durch verstärkte Hitze wieder zersetzt, wie bei Eisen und Zink. — Wenn beide Metalle in flüssigem Zustand mit einander in Berührung gebracht werden, so befinden sie sich in dem für die Verbindung günstigsten Zustande, aber selbst dann, wenn die Legirung geschmolzen ist, hält es oft sehr schwer, eine gleichförmige Verbindung zu erhalten, wenn nemlich das eine Metall bedeutend schwerer ist, als das andere. — Wenn daher eine Legirung von Gold mit Silber, Kupfer u. s. f. in vertikal stehende Stangen ausgegossen wird, so enthält der obere Theil der Stange ein reineres und specif. schwereres Metall als der untere, weil nemlich dieser obere Theil derjenige Theil des geschmolzenen Metalls ist, welcher auf dem Boden des Tiegels sich befunden hatte.

Um die Legirungen der Metalle darzustellen, erhitzt man sie in einem bedeckten Tiegel, bis sie geschmolzen sind, rührt, um eine gleichförmige Verbindung zu erhalten, die geschmolzene Masse gut durcheinander, und giesst sie dann aus. Bei leicht schmelzbaren und leicht oxydirbaren Metallen, wie Blei und Zinn, wirft man im Augenblick der anfangenden Schmelzung etwas Harz, Oel u. s. f. in den Tiegel, um das gebildete Oxyd wieder zu reduciren. Ist die zum Schmelzen erforderliche Hitze so gross, dass diese Körper verbrennen würden, bevor sie wirken konnten, wie bei Eisen und Zinn, so wendet man, um die Luft abzuhalten, einen Glasfluss an. Wird der Versuch im Kleinen gemacht, und ist das eine Metall sehr leicht oxydirbar, wie Kalium, Natrium,

trium, so bringt man dieses in eine zugeschmolzene Glasröhre und das andere darüber, und erhitzt bis zum Schmelzen.

Den Legirungen kommen zwar die allgemeinen Eigenschaften der Metalle zu, sie haben Metallglanz, sind undurchsichtig, leiten Wärme und Elektrizität; es kommen aber gewöhnlich neue Eigenschaften zum Vorschein, von denen man nicht sagen kann, dass auf sie aus den Eigenschaften der die Legirung zusammensetzenden Metalle im Voraus geschlossen werden konnte.

Die *Farbe* ändert sich häufig auf eine unerwartete Weise: — so bildet das bleigraue Arsenik mit dem rothen Kupfer eine fast silberweisse Legirung. — Das *specif. Gewicht* ist in höchst seltenen Fällen das arithmetische Mittel von den specif. Gewichten der die Legirung bildenden Metalle; oft ist es grösser, und fast eben so oft kleiner als dieses Mittel; die Metalle nehmen daher gewöhnlich im Augenblick ihrer Verbindung bald ein kleineres bald ein grösseres Volumen ein. Bisweilen ist sogar das specif. Gewicht einer Legirung grösser als das des schwersten Metalls, welches in dieselbe eingeht. — So sinkt ein Amalgam von Silber und Quecksilber in Quecksilber unter. Daher ist auch die Auflösung der bekannten Aufgabe von der Krone des Hiero unrichtig, weil dabei vorausgesetzt wurde, dass das specif. Gewicht einer Legirung aus Gold und Silber das arithmetische Mittel sey aus den specif. Gewichten der einzelnen Metalle, während es doch kleiner als dieses ist.

Die *Dehnbarkeit und Hämmerbarkeit* wird bei der Verbindung der Metalle mit einander geringer; nicht nur sind alle Legirungen, welche spröde Metalle mit einander bilden, ebenfalls, ohne Ausnahme, spröde, sondern sogar die dehnbaren Metalle werden durch ihre Verbindung spröde, wenn nicht die Menge des einen Metalls sehr überwiegend ist, und selbst in diesem Fall ist die Legirung bisweilen spröde: — so wird eine Unze Gold durch einen halben Gran Blei spröde. — Die *Härte* nimmt bei der Verbindung der Metalle im All-

gemeinen zu. — Das bekannteste Beispiel geben Gold und Silber; das letztere namentlich wird durch einen sehr geringen Zusatz von Kupfer viel härter, und man verbindet daher Kupfer mit Silber, um dieses letztere Metall für die gemeinen Zwecke des Lebens anwendbarer zu machen. — Auch die *Schmelzbarkeit* zeigt sich gewöhnlich bei Metallegirungen grösser, als man nach der Schmelzbarkeit der einzelnen Metalle vermuthen sollte: — Natrium und Kalium, welche beide Metalle bei 0° fest sind, bilden in verschiedenen Verhältnissen Legirungen, die bei 0° flüssig sind; Platin lässt sich in Verbindung mit Arsenik schmelzen. Das auffallendste Beispiel liefert aber eine Legirung von z. B. 8 Th. Wismuth, 5 Th. Blei und 3 Th. Zinn, welche schon in dem Dampf des siedenden Wassers schmilzt. Man bedient sich daher solcher Legirungen gewöhnlich, um zwei Stücke eines und desselben Metalls oder verschiedene Metalle dauerhaft an einander zu befestigen (zusammen zu löthen). Um zwei Metallstücke mittelst eines Metalles (Loths) mit einander zu verbinden, wird erfordert: 1) dass das Loth leichter schmelzbar sey, als die Metalle, welche durch dasselbe verbunden werden sollen, weil diese sonst ihre Form nicht beibehalten könnten; 2) dass das Loth mit der erforderlichen Festigkeit an die Oberflächen der zu verbindenden Metalle sich anähne. Je geringer der Unterschied in der Schmelzbarkeit der Metalle und des Loths ist, desto dauerhafter ist, unter übrigens gleichen Umständen, die Löthung. Strengflüssige Metalle werden daher durch ein strengflüssiges Loth (Schlagloth), leichtflüssige durch ein leichtflüssiges (Schnellloth) gelöthet. — Zum Löthen des Platins z. B. bedient man sich einer Mischung von sehr vielem Platin und wenig Gold, die man auf einer glühenden Kohle mittelst Sauerstoffgas zusammengesmolzen hat; zum Löthen des Goldes einer Legirung von Gold und Silber, oder Gold und Kupfer; zum Silber einer Mischung von Silber und Kupfer oder Silber und Messing; zu feinen Stahlarbeiten dient am besten Gold mit vielem Kupfer, oder Gold und Silber; zu gemeinen Stahl- und Eisen-Waaren dient Kupfer, oder eine Legirung aus gleichen Theilen Zinn und Eisen; zu Kupfer: Messing, und zu den harten Legirungen des Kupfers dient entweder ein aus 8—16 Th. Mes-

sing und 1 Th. Zink bestehendes Schlagloth, oder ein Schnellloth aus 3 Zink und 1 Blei. Kupfer wird auch mit reinem Zinn oder einer Mischung von Kupfer und Zinn gelöthet. Zum Löthen des Bleis und Zinns dient ein leichtflüssigeres Gemisch aus beiden Metallen, dem man, um es noch leichtflüssiger zu machen, verschiedene Mengen von Wismuth zusetzt, z. B. 16 Zinn, 8 Blei, 4 Wismuth. — Damit das Loth mit dem zu löthenden Metall genau sich verbinden könne, müssen die Oberflächen blank, d. h. frei von Oxyd seyn, welches sich während des Erhitzens bildet; daher die Anwendung von Borax beim Schlagloth, welcher das gebildete Metalloxyd auflöst; die von Harz beim Schnellloth, welches die Bildung von Oxyd verhindert.

Die Metalle zeigen in ihrem legirten Zustande bald eine grössere bald eine geringere Neigung sich zu oxydiren, als wenn sie isolirt sind. Sie scheinen sich besonders in dem Fall leichter zu oxydiren, wenn sie 1) durch die Legirung in einen flüssigen Zustand gebracht werden, folglich mit der Luft in grössere Berührung kommen, wie namentlich das mit Quecksilber zu einem flüssigen Amalgam verbundene Blei sich durch Schütteln mit Luft schnell oxydirt; 2) wenn die durch den Sauerstoff der Luft zu bildenden Oxyde eine bedeutende chemische Verwandtschaft zu einander haben; — so brennt eine Legirung von 3 Th. Blei und 1 Th. Zinn bei einer dunklen Rothglühhitze mit Lichtentwicklung und oxydirt sich fast augenblicklich, während jedes dieser Metalle für sich, unter den gleichen Umständen, langsam und ohne Lichtentwicklung sich oxydirt.

Bisher war nur von den *binären* Verbindungen der Metalle die Rede. Noch viel weniger, als mit diesen, hat man sich mit den ternären oder gar den quaternären Verbindungen derselben beschäftigt, und nur sehr wenige derselben sind beschrieben. — Man hat gefunden, dass wenn man 3 oder mehrere Metalle mit einander legiren will, der Zweck leichter erreicht wird, wenn man sie zu zwei und zwei mit einander verbindet, und dann erst alle zu einer einzigen Legirung zusammenschmilzt, als wenn man die Metalle einzeln mit

einander zu verbinden sucht. So lässt sich Eisen nicht gut mit Bronze (Kupfer-Zinn), Blei nicht gut mit Messing (Kupfer-Zink) verbinden, sehr leicht aber, wenn man in dem ersten Fall verzinnetes Eisen mit Bronze, in dem letzteren eine Legirung von Blei und Zink mit Messing zusammenschmilzt.

In der Natur finden sich folgende Legirungen. Verbindungen von Arsenik: a) mit Nickel (Kupfornickel); b) mit Kobalt und etwas Eisen (Speiskobalt); c) mit Antimon; d) mit Wismuth. Eine Verbindung von Antimon mit Silber (Antimonsilber); von Tellur, Gold und Silber (Schrifterz); von Tellur, Gold, Blei und Silber (Gelberz, Blättererz); von Silber und Quecksilber (Amalgam); von Eisen und Nickel (Meteoreisen); verschiedene Verbindungen von Gold und Silber; von Osmium und Iridium; von Platin mit mehreren andern Metallen (im gediegen Platin) u. s. f. Die meisten dieser Verbindungen sind übrigens mehr den Schwefelmetallen als wirklichen Legirungen zu vergleichen, insofern Tellur, Arsenik und Antimon unmittelbar an Schwefel und Phosphor sich anschliessen.

Nur bei sehr wenigen Legirungen findet eine technische Anwendung statt; ich will sie nach der Häufigkeit ihrer Anwendung auführen. Die am häufigsten angewendete ist die von Zink und Kupfer in verschiedenen quantitativen Verhältnissen, zu Messing; sie ist dehnbarer und oxydirt sich weniger als das Kupfer selbst. — Kupfer und Zinn, (Kanonenmetall, Glockenmetall, Bronze, das Erz der Alten). Gold und Silber mit bestimmten Mengen von Kupfer verbunden, weil diese Metalle wegen ihrer grossen Weichheit in reinem Zustande sich zu sehr abnützen würden. Die schon angeführten verschiedenen Legirungen, welche zum Löthen gebraucht werden. Zinn und Eisen; insofern an der Stelle, wo beide Metalle in dem verzinneten Eisen einander berühren, wirklich eine Legirung derselben entsteht. Blei und Antimon, auch wohl etwas Zink und Kupfer, zu Buchdruckerlettern; das Blei allein ist viel zu weich. Quecksilber und Gold, und Quecksilber und Silber, zum Vergolden und Versilbern; Quecksilber und Zinn, zum Spiegelbe-

leg; Quecksilber und Wismuth, um die Ballons von Krystallglas im Innern damit zu überziehen; Arsenik und Platin, ehemals angewendet, um das Platin zu bearbeiten, indem das Platin mit Arsenik zusammengeschmolzen und letzteres Metall durch Hitze wieder verjagt wurde; Eisen und Aluminium, Silber, Rhodium, Chrom u. s. f., um den Stahl zu verbessern u. s. f.

Allgemeine Methoden der Trennung der Metalle von einander.

Wenn von Methoden die Rede ist, durch welche verbundene Metalle getrennt werden können, so muss unterschieden werden, ob diese Operation im Grossen oder im Kleinen ausgeführt werden soll, denn die Methoden, welche bei Versuchen im Grossen anwendbar sind, würden häufig im Kleinen nicht ausführbar seyn, und diejenigen, deren man sich im Kleinen bedient, würden oft bei Versuchen im Grossen zu umständlich und kostspielig seyn; einige sind jedoch ebensowohl im Grossen wie im Kleinen anwendbar. — Die Methoden, deren man sich im Grossen zur Trennung der Metalle bedient, gründen sich auf folgende Verhältnisse:

1) Auf die Verschiedenheit der Metalle hinsichtlich ihrer Verflüchtigbarkeit durch höhere Temperatur. — So werden das Silber und Gold aus ihrer Verbindung mit Quecksilber durch höhere Temperatur geschieden, wobei das Quecksilber überdestillirt, von welchem keine Spur zurückbleibt. Das Quecksilber aber hatte ursprünglich den Zweck, diese Metalle, wenn sie in armen Erzen diffundirt sind, zu sammeln. — Auch die Verbindungen anderer verflüchtigbarer Metalle, wie Arsenik, Zink, mit nicht verflüchtigbaren, lassen sich auf diese Weise, jedoch weniger vollständig trennen, vorzüglich, wie es scheint, aus dem Grunde, weil sie grössere Verwandtschaften zu andern Metallen haben, wozu noch bei dem Zink die geringere Flüchtigkeit kommt.

2) Auf die Verschiedenheit der Metalle in Absicht auf Schmelzbarkeit. — Wenn die verbundenen Metalle in der

Schmelzbarkeit sehr verschieden sind, so lässt sich durch eine allmählig verstärkte Hitze das schmelzbarere in Fluss bringen, und von dem strengflüssigeren, das nur noch wenig davon zurückhält, dem grössten Theil nach trennen; so das Blei vom Kupfer. Sind es drei Metalle, so nimmt das leichtflüssigste dasjenige Metall auf, zu welchem es die grössere Verwandtschaft hat; so erhält man durch mässiges Erhitzen einer aus viel Blei, Kupfer und wenig Silber bestehenden Masse, silberhaltiges Blei, während das wenig bleihaltende Kupfer zurückbleibt. — Diese auf der verschiedenen Schmelzbarkeit beruhende Trennungsmethode nennt man *Saigern*; man begreift wohl, dass keines der Metalle auf diese Weise rein erhalten werden kann.

3) Auf die verschieden grosse Verwandtschaft der Metalle zu dem Sauerstoff. — So wird das Silber und auch das Gold vom Blei getrennt, indem man die Verbindung auf dem Treibheerd *) erhitzt, und Luft auf die Oberfläche der geschmolzenen Legirung hinleitet, wobei das Blei sich oxydirt (nebst andern etwa beigemengten unedlen Metallen), das Silber aber metallisch bleibt (*Abtreiben*). Die Operation des Abtreibens wird auch sehr häufig im Kleinen ausgeführt, um den Gehalt an reinem Silber in dem zu Münzen und Hausgeräthen verarbeiteten Silber zu bestimmen. Selbst das Zinn und Kupfer lassen sich zum Theil auf diese Weise trennen, indem das Zinn leichtflüssiger ist und sich leichter oxydirt als das Kupfer, und das Kupferoxyd durch Glühen mit metallischem Zinn reducirt wird. So hat man in der französischen Revolution aus Klockenmetall das Kupfer geschieden. — So wird auch das dem Kupfer beigemengte leichter oxydirbare Eisen entfernt.

4) Auf die verschiedene Verwandtschaft der Metalle zum Schwefel. — So lässt sich Gold, welches unter den gewöhnlichen Umständen nicht mit Schwefel verbunden werden kann, von dem Silber und andern Metallen durch Erhitzen mit Schwefelantimon trennen; es bildet sich eine obere Schicht von

*) Der Treibheerd ist ein grosser, platter, aus ausgelaugter Holzasche gemachter Ofen, von der Form einer sehr grossen flachen Schüssel.

Schwefelsilber und eine untere von Goldantimon, aus der sich das Antimon durch Oxydation, entweder wie bei n^o. 3., oder durch Schmelzen mit Salpeter entfernen lässt.

5) Auf die Auflöslichkeit des einen Metalls in einer Flüssigkeit, in welcher sich das andere entweder nicht auflöst, oder aus welcher es in einer unauf löslichen Verbindung entweder sogleich, oder nach Zusatz eines andern Körpers ausgeschieden wird. — So wird Silber von Gold durch reine Salpetersäure getrennt, welche bloß das Silber oxydirt und auflöst *). Dagegen wird durch Königswasser das Gold aufgelöst, während das Silber als unauf lösliches Chlorsilber sich ausscheidet. So wird Platin in Königswasser aufgelöst, durch Zusatz von Salmiak scheidet es sich aber als eine sehr schwer auflösliche Verbindung von Platinoxyd, Salzsäure und Ammoniak aus, die durch Glühen reines Platin liefert, und wird auf diese Weise von andern Metallen getrennt. — Diese Methode, welche die Anwendung von Säuren erfordert, ist jedoch kostspielig und kann daher nur bei Metallen von einem sehr hohen Werth mehr im Grossen angewendet werden.

Von den im Grossen ausgeführten Methoden werden, wie schon bemerkt wurde, einige auch im Kleinen angewendet, namentlich in der Docimasie (Probierkunst), deren Aufgabe es ist, theils den Metallgehalt eines Erzes, theils in einem Metallgemisch die Menge des edlen Metalles (Silber, Gold) im Kleinen zu bestimmen. Wenn es sich aber davon handelt, die Menge eines jeden Metalls mit Genauigkeit zu bestimmen, so wendet man die Säuren als das allgemeinste Auflösungsmittel der Metalle an, um diese Körper in den aufgelösten Zustand zu versetzen, und aus dieser Auflösung durch verschiedene Mittel, welche auf die ver-

*) Merkwürdig ist es, dass diese Trennung nur dann gut gelingt, wenn die Menge des Goldes ungefähr $\frac{1}{4}$ von der des Silbers beträgt; daher wird diese Operation *Scheidung durch die Quart* genannt.

schiedenen Metalle verschieden einwirken, niederschlagen, und von einander zu trennen. — Es kann schon dadurch eine Trennung von Metallen bewirkt werden, dass eine Säure das eine Metall auflöst und das andere nicht: so wird Silber von Gold durch reine Salpetersäure, welche nur das Silber oxydirt und auflöst, getrennt; so lässt sich Antimon und Zinn, Wismuth und Zinn durch Kochen mit überschüssiger Salzsäure trennen; das Zinn löst sich auf (indem es durch Wasserzersetzung sich oxydirt und Wasserstoffgas entwickelt wird), während Antimon und Wismuth zurückbleiben. In einigen Fällen wird durch die Einwirkung einer Säure das eine Metall in ein in dieser Säure unauflösliches Oxyd verwandelt, und so eine Trennung bewirkt. So wird das Antimon und Zinn durch Einwirkung der Salpetersäure in antimonige Säure und Zinnoxid verwandelt, welche in Salpetersäure unauflöslich sind, während andere Metalle, wie z. B. Blei, Wismuth, Kupfer u. s. f. durch Salpetersäure oxydirt werden, und mit dieser Säure im Wasser auflösliche Salze bilden. — Die in den Säuren aufgelösten Metalloxyde werden vorzüglich durch folgende Mittel von einander getrennt:

a) Durch *Schwefelwasserstoffgas*. Viele Metalle lassen sich aus ihren Auflösungen in Säuren durch Schwefelwasserstoffgas, welches in die Auflösung geleitet wird und mit dem Metalloxyd ein unauflösliches Schwefelmetall und Wasser bildet, von andern Metalloxyden trennen; namentlich werden alle Alkalien, alle Erden, und sehr viele eigentliche Metalloxyde durch dieses Gas nicht niedergeschlagen. Viele schwere Metalloxyde werden aber zwar nicht durch freies Schwefelwasserstoffgas, dagegen durch schwefelwasserstoffsaure Alkalien gefällt, welche eine sehr allgemein anwendbare Methode an die Hand geben, die Alkalien, so wie die Bittererde, welche dadurch nicht gefällt werden, von den übrigen Metalloxyden zu trennen. Die übrigen Erden werden durch hydrothionsaure Alkalien zwar nicht als Schwefelmetalle, wie die meisten eigentlichen Metalloxyde, aber als Metalloxydhydrate niedergeschlagen.

b) Durch *Alkalien*. Das Ammoniak schlägt kein Alkali nieder; alle Erden, mit Ausnahme der Bittererde, werden durch dasselbe gänzlich ausgefällt. Die Bittererde wird aus ganz neutralen Auflösungen nur theilweise, aus sehr sauren gar nicht durch Ammoniak niedergeschlagen, weil sich ein im Was-

ser auflösliches, durch Ammoniak nicht zersetzbares Doppelsalz bildet. Gerade dadurch erhält man nun aber ein vortreffliches Mittel, die Bittererde von andern Erden zu trennen, weil man durch einen gehörigen Säureüberschuss bewirken kann, dass sie durch Ammoniak gar nicht gefällt wird, während z. B. die Alaun-erde mit Ammoniak und Schwefelsäure zwar ebenfalls ein Doppelsalz bildet, aus welchem aber durch überschüssiges Ammoniak die Alaun-erde niedergeschlagen wird. Die meisten schweren Metalloxyde werden durch Ammoniak aus ihren Auflösungen in Säuren niedergeschlagen; einige, wie das Manganoxydul, Kobaltoxyd, verhalten sich wie die Bittererde, indem sie mit dem Ammoniak und der Säure Doppelsalze bilden, die durch überschüssiges Ammoniak nicht zersetzt werden; andere, wie das Kupferoxyd, Zinkoxyd, lösen sich in einem Ueberschuss von Ammoniak wieder auf; das Nickeloxyd wird aus seinen Auflösungen, auch wenn sie vollkommen neutral sind, gar nicht niedergeschlagen. Man bedient sich daher des Ammoniaks zur Trennung von Metalloxyden, namentlich um Manganoxydul, Kobalt-, Zink-, Kupfer-Nickel-Oxyd von andern Metalloxyden zu trennen. — Auf gleiche Weise wendet man die fixen Alkalien, namentlich das kaustische Kali, bisweilen an: fast alle im Wasser unauflösliche (basische) Metalloxyde werden unter allen Umständen durch kaustisches Kali niedergeschlagen; einige, wie Alaun-erde, Beryllerde, Zinkoxyd lösen sich aber in einem Ueberschuss des Alkalis wieder auf, und lassen sich dadurch von andern trennen. — Wie die kaustischen Alkalien, so werden auch die kohlen-sauren, namentlich das kohlen-saure Ammoniak und Kali angewendet, nicht blos, um Metalloxyde aus ihren Auflösungen niederzuschlagen, sondern auch, um mehrere von einander zu trennen: namentlich wird zu diesem letzteren Zweck häufig das kohlen-saure Ammoniak angewendet, z. B. um die Beryllerde aufzulösen und von der Alaun-erde zu trennen, um das Nickel-, Kobalt-, Uran-Oxyd aufzulösen, und vom Eisenoxyd zu trennen.

c) Durch *Säuren*. Säuren, welche mit gewissen Metalloxyden unauflösliche Verbindungen bilden, lassen sich zur Trennung derselben von andern anwenden: so die Schwefelsäure zur Ausscheidung des Bleioxyds, des Baryts; die Oxalsäure, um Nickel-, Kobalt-, Cerium-Oxyd, Zircon-erde, mit welchen sie un-

auflösliche Salze bildet, vom Eisen zu trennen. In allen diesen Fällen hat ein Ueberschuss von Säure wenig oder nichts zu bedeuten, weil die Verbindung auch in der Säure unauflöslich ist. Ist aber die Verbindung nur im Wasser unauflöslich, aber auflöslich in Säuren, so muss die zum Niederschlagen gebrauchte Säure mit einem Alkali gesättigt und jeder Säureüberschuss vermieden werden; so wird das Eisenoxyd aus seinen neutralen Auflösungen durch bernsteinsäure und benzoësaure Alkalien, Kalk durch oxalsaures Alkali, die meisten Salzbasen durch kohlen-säure Alkalien niedergeschlagen. Diese letzteren, welche so allgemein angewendet werden, um die Metalloxyde aus ihren Auflösungen in fester Form zu gewinnen, dienen auch dazu, diejenigen Alkalien, welche mit Kohlensäure im Wasser unauflösliche Verbindungen bilden, wie Kalk, Baryt, von denen zu trennen, welche mit dieser Säure auflösliche Salze bilden, wie Kali, Natron. — Die Salzsäure lässt sich nur zur Ausscheidung des Silbers anwenden: es bildet sich das in Wasser und wässrigen Säuren ganz unauflösliche Chlorsilber. Für diesen Zweck ist aber die Salzsäure oder ein salzsaures Alkali das vorzüglichste Mittel, gerade weil fast alle übrige Chlormetalle im Wasser auflöslich sind. Bei dem Schwefelwasserstoff findet eine viel ausgedehntere Anwendung statt, weil so viele Schwefelmetalle in Wasser und in verdünnten Säuren unauflöslich sind.

d) Durch andere Metalle, welche zu dem Sauerstoff eine grössere Verwandtschaft haben. Von dieser Methode war schon oben (S. 306.) die Rede.

Von dem Vorkommen der Metalle in der Natur, und den Arten ihrer Gewinnung im Allgemeinen.

Wenn von dem Vorkommen der Metalle die Rede ist, so hat man dabei nur die sogenannten schweren Metalle im Auge, d. h. solche, welche durch die gewöhnlichen Mittel, z. B. blosses Ausschmelzen oder Glühen ihrer Oxyde mit Kohle, leicht gewonnen werden können, und welche zu den verschiedenen Zwecken des gemeinen Lebens benützt werden; denn die ganze feste Masse der Erde, so weit sie uns

bekannt ist, enthält, wenn man auch das Silicium nicht zu den Metallen zählt, mehrere leichte Metalle in grosser Menge, namentlich Aluminium, Kalium, Natrium, Calcium, Magnesium u. s. f. — Was nun die schweren Metalle, von denen hier die Rede ist, betrifft, so kommen gerade diejenigen, welche am allgemeinsten anwendbar sind, wie Eisen, Kupfer, Zinn, Silber u. s. f., meistens auch in sehr beträchtlichen Niederlagen in der Natur vor. Entweder bilden sie für sich selbst mächtige Massen in Felsarten von einer verschiedenen Beschaffenheit, oder sie finden sich in Nestern oder Nieren in grosser Menge in den nicht-metallischen, besondern Lagerstätten zusammengelagert, oder sie kommen in Gängen vor, d. h. in abgeplatteten Mineralmassen, welche mit den Gebirgsschichten, in welchen sie erscheinen, nicht parallel laufen, sondern dieselben in einer mehr oder weniger senkrechten Richtung durchschneiden, und von der Masse des Gebirgsgesteins, welches sie durchsetzen, gewöhnlich gänzlich verschieden sind. Die Metalle bilden zwar nicht immer den vorherrschenden Theil der Gangmasse, aber doch denjenigen, welcher das meiste Interesse hat. — Die metallischen Lagerstätten finden sich in Gebirgsarten von verschiedenem Alter; meistens verschwinden sie aber plötzlich in den ältesten Flötzgebirgen, nachdem sie in den verschiedenen Urgebirgsformationen in grosser Menge vorgekommen waren; die Eisenerze allein kommen auch in den Flötzformationen vor bis hin zu der, welche der Kreideformation vorangeht; dann verschwinden auch sie, und dieses Metall tritt in den noch neuern Formationen nur noch als färbende Substanz mancher Steinmassen auf. In Europa sind vorzugsweise Urgebirgsarten, namentlich Gneuss und Glimmerschiefer, metallführend, und es fehlt denselben fast keine Art von Erz; die Uebergangsformationen und die ältesten Flötzgebirge stehen ihnen in Absicht auf Reichthum und Mannigfaltigkeit der Erze weit nach. Anders verhält es sich in Südamerika: dort ist

der Gneuss wenig metallführend, sondern die Uebergangsgebirge, der Schiefer, der Sienitporphyr, der Kalkstein, welche die Uebergangszeit beschliessen und die Flözzeit beginnen, schliessen den grössten Theil der metallischen Reichthümer jener Gegenden ein. — Nur wenige Species von den verschiedenen Erzen, welche die nutzbaren Metalle enthalten, kommen in der Natur in grosser Menge vor, die meisten sind mineralogische Seltenheiten; es sind vorzüglich Schwefelmetalle, Oxyde, kohlensaure Metalloxyde und zum Theil auch reine Metalle. Diese Materien bilden bisweilen für sich sehr mächtige Stücke oder die Hauptmasse derselben, wie z. B. der Magneteisenstein (Eisenoxydul), gewöhnlich aber finden sie sich in Quarz, Feldspath, Hornblende u. s. f., welche die Hauptmasse der Lagerstätten ausmachen; immer ist dieses letztere bei den Gängen der Fall. Entweder enthalten die Lagerstätten nur eine Erzespecies, oder mehrere, die man dann zu gleicher Zeit zu gewinnen gewissermassen gezwungen ist. — Was diese Gewinnung der Metalle aus ihren Erzen betrifft, so kann darüber hier nur einiges Allgemeine gesagt werden. Vor allem kommt es darauf an, die Erze durch mechanische Mittel, so weit dieses ohne zu grossen Verlust geschehen kann, reiner zu erhalten. Zuerst werden, schon in der Grube, die steinigen Massen getrennt; dann werden die Erze einer Scheidung unterworfen, indem man sie in kleinere Stücke zerschlägt, um die reineren Stücke von denen zu trennen, welche mit vieler Gangmasse gemengt sind. Diese letzteren kommen in das Pochwerk, wo sie mit Wasser gepocht und in einen feinen Schlamm verwandelt werden, den man hierauf dem Waschen unterwirft. Die erdigen, leichteren Theile werden durch das Wasser weggeführt, während die schwereren, metallischen auf dem Grunde der ersten Gräben zurückbleiben. Ist das specifische Gewicht der Erze nicht bedeutend von dem der Gangart verschieden, oder sind die Erze sehr arm,

so trennt man sie durch Schmelzen, indem man sie in Schwefelmetalle verwandelt, von der Bergart, wobei man zugleich leicht schmelzbare Steinarten, um das Verschlacken der Bergart zu befördern, zusetzt; das Schwefelmetall findet sich dann unter der gebildeten Schlacke, auf dem Boden des Ofens. — So könnte z. B. der Kupfergehalt bei Erzen, welche oft weniger als 2 Proc. enthalten, verloren gehen, indem alles in das grosse Uebermaass der Schlacke übergienge; brechen aber zugleich auch schwefelhaltige Kupfererze, oder hat man Gelegenheit, Schwefelkies (Schwefeleisen mit Ueberschuss des Schwefels) zuzusetzen, so trennt sich das Kupfer dadurch, dass es sich mit Schwefel zu Rohstein verbindet, von der Bergart, und wird concentrirt. — Die Erze, aus welchen die Metalle ausgebracht werden, enthalten diese entweder in regulinischem Zustand, oder mit Sauerstoff, oder mit Schwefel, auch wohl mit Arsenik verbunden, wobei noch der Umstand in Betracht kommt, dass die Metalloxyde mit Erden chemisch verbunden seyn können. Kommen die Metalle *metallisch* (gediegen) in den Erzen vor, wie es immer bei dem Gold, häufig bei dem Silber der Fall ist, so würde ein blosses Ausschmelzen erfordert, wenn nicht bei weitem in den meisten Fällen, wegen des grossen Ueberschusses der beigemengten Bergart, das Metall zuerst durch Zusatz eines andern leicht schmelzbaren Metalls (Blei, Quecksilber) angesammelt, und dann erst aus der so erhaltenen Legirung getrennt werden müsste; überdiess sind diese in gediegenem Zustand vorkommenden Metalle selten rein, und können daher auch aus diesem Grunde nur durch verwickeltere Methoden gewonnen werden. Kommen die Metalle in Verbindung mit *Schwefel* oder *Arsenik* vor, so werden sie zuerst, wenn es nicht edle Metalle sind, in Oxyde verwandelt, und dann aus diesen, durch Glühen mit Kohle, das Metall dargestellt. Dieses wird durch die eigentliche *Röstung* bewirkt, indem das Schwefel- oder Arsenik-Metall beim Zutritt der Luft erhitzt wird, wobei der Schwefel und

Arsenik als schweflige und arsenige Säure sich grösstentheils verflüchtigen, und das Metall als Oxyd zurückbleibt. Man muss dabei die Vorsicht gebrauchen, die Hitze nur allmählig einwirken zu lassen, damit das Erz nicht schmilzt, wodurch das Rösten ganz unvollkommen würde. — Die Röstung geschieht entweder in freien Haufen (Rostplätzen) mit oder ohne Dach, oder auf besondern Plätzen, die wenigstens von 3 Seiten mit einer Mauer umgeben sind (Roststadeln), ebenfalls mit oder ohne Dach; oder endlich in besondern Oefen (Brennöfen, Rostöfen). Selten ist bei der ersten und 2ten Art zu rösten — in Haufen oder Stadeln — ein einmaliges Rösten hinreichend; gewöhnlich muss die Operation mehreremale wiederholt werden. Am vollständigsten wird das Rösten in den Flammenröstöfen bewerkstelligt, in welchen das Brennmaterial von dem Erz getrennt ist, und nur die Flamme mit der atmosphärischen Luft über das Erz hinstreicht. Soll aber diese Methode anwendbar seyn, so muss das Erz in einer feinen mechanischen Zertheilung sich befinden, und man zieht daher mit Recht in vielen Fällen das Rösten in Haufen oder Stadeln vor, wenn gleich dieses letztere mehr Brennmaterial und Zeit erfordert. In allen Fällen aber, wo eine vollkommene Röstung durchaus nothwendig ist, und wo ohnediess das Erz in den Zustand einer feinen mechanischen Zertheilung gebracht werden muss, wird das Rösten in Flammenöfen vorgenommen. — Mit Ausnahme des ziemlich seltenen Falles, in welchem die Metalle im regulinischen Zustand in den Erzen sich befinden, reduciren sich mithin die meisten übrigen Darstellungsarten der Metalle aus ihren Erzen darauf: ihre Oxyde mit Kohle zu glühen, insofern die Schwefelmetalle in der Regel zuvor durch Rösten in Metalloxyde verwandelt werden, und aus diesen, sowie aus den mit Erden chemisch verbundenen Metalloxyden, das Metall durch Glühen mit Kohle gewonnen wird; denn in diesem letzteren Fall wird nur das eigentliche Metalloxyd, nicht die Erden reducirt, welche vielmehr bei der für die Reduction der Metalloxyde erforderlichen Temperatur weit mehr Neigung besitzen, sich zu verschlacken, d. h. eine glasartige Masse zu

bilden, welche mit dem Metall keine Verbindung eingeht. Hierauf gründet sich überhaupt die Möglichkeit aller hüttenmännischen Operationen: denn wenn die Erden zugleich mit den eigentlichen Metalloxyden reducirt würden, so wäre eine Darstellung der reinen Metalle nicht ausführbar. Die Verschlackbarkeit ist aber eine Eigenschaft, welche auch den eigentlichen Metalloxyden zukommt; sie verschlacken sich überhaupt um so leichter, *je niedriger die Temperatur ist, bei welcher sie mit reducirenden Körpern behandelt werden.*

— Diese Verschlackbarkeit findet bei den eigentlichen Metalloxyden in einem verschiedenen Grade statt; einige verschlacken sich bei einer Temperatur, bei welcher andere schon reducirt werden; so wird namentlich das in fast allen Erzen in mehr oder weniger grosser Menge vorkommende Eisenoxydul, wegen seiner grossen Neigung, sich mit Kieselerde zu einem leichtflüssigen Glas zu verbinden, verschlackt. — Die Reduction der Metalloxyde durch Kohle würde aber allein nicht zum Ziel führen; die in den Erzen mit erdigen Substanzen gemengten metallischen Theile würden zerstreut in der Masse herumliegen, wenn man nicht diese in einen flüssigen Zustand versetzte, so dass dieselben Gelegenheit bekommen, mit einander in Berührung zu treten, und zu einem Klumpen zusammenzuschmelzen. Da die Erze selten die erdigen Substanzen in der Mischung enthalten, welche bei einer höheren Temperatur leicht schmilzt, so ist es gewöhnlich nöthig, solche Substanzen — Flüsse — zuzusetzen, welche die Schmelzbarkeit vermehren und mit den nicht-metallischen Massen zu einem undurchsichtigen, leichtflüssigen Glas — der *Schlacke* — zusammenschmelzen. Dabei ist immer eine solche Vorrichtung an den Oefen angebracht, dass man Schlacke und Metall, beide für sich, in dem Maasse, als sie sich ansammeln, auslassen kann. Die richtige Wahl der Flüsse ist für das Ausbringen der Metalle aus den Erzen von der grössten Wichtigkeit. Die Erfahrung zeigt, dass jede Erde für sich, und meistens auch je zwei Erden mit einander, sich

nicht verschlacken, sondern nur hart brennen, dass dagegen Verbindungen mehrerer Erden *) weit mehr zum Verschlacken geneigt sind; auch der Flusspath ist ein sehr wirksames Verschlackungsmittel. Aber auch die schweren Metalloxyde selbst befördern in hohem Grade die Verschlackung, und aus diesem Grunde kann, wenn das Verhältniss der Erden nicht richtig getroffen ist, ein grosser Verlust an Metall herbeigeführt werden. Ist nemlich das Verhältniss der Erden von der Art, dass eine strengflüssige Schlacke entsteht, so muss die Flüssigkeit derselben auf Kosten des zu reducirenden Metalloxydes bewirkt werden. Muss dann noch überdiess der Process bei einer verhältnissmässig niedrigen Temperatur vorgenommen werden, so ist der Verlust um so grösser, weil viel mehr Metalloxyd zum Flüssigmachen der schwer schmelzbaren Schlacke erfordert wird. Es ist daher im Allgemeinen Regel, bei der Reduction der Erze eine möglichst grosse Hitze anzuwenden, damit nicht bei einer zu niedrigen Temperatur zu viel Metalloxyd in die Schlacke übergehe und der Reduction entgehe. Auf der andern Seite kann aber auch eine zu grosse Leichtflüssigkeit der Schlacken nachtheilig wirken, insofern dann die Masse in Fluss kommt, noch ehe die zur Reduction des Metalloxyds erforderliche Temperatur hervorgebracht ist; in diesem Fall befindet sich Alles in einem verschlackten Zustand, und die Reduction des verschlackten Metalloxyds erfolgt, wie die Erfahrung allgemein zeigt, weit schwieriger und erst bei einer viel höheren Temperatur, als wenn das Metalloxyd in einem nicht verschlackten Zustand sich befindet.

Die Einrichtung der bei dem Ausschmelzen der Erze zu gebrauchenden Oefen richtet sich nach der Beschaffenheit der

*) Zu den Erden zählt man hier, ausser den eigentlichen Erden, vorzüglich Kieselerde und Kalk.

der Erze und der auszubringenden Metalle. In einigen Fällen muss das Erz, oder kann doch ohne Nachtheil von dem verbrennenden Brennmaterial — welches in diesem Fall immer die aus dem rohen Brennmaterial erzeugte Kohle ist — unmittelbar umgeben werden: *Schachtöfen*; in andern Fällen soll das Erz mit dem Brennmaterial nicht in unmittelbare Berührung kommen, sondern nur der Flamme desselben ausgesetzt werden: *Flammöfen*; in noch andern Fällen endlich darf das Erz weder unmittelbar mit dem Brennmaterial in Berührung kommen, noch der Flamme desselben unmittelbar ausgesetzt werden, sondern es muss in besondere Gefässe gebracht und so der unmittelbaren Einwirkung der Brennmaterialien selbst, und der Flamme, welche sie geben, entzogen werden: *Gefässöfen*.

Die Schachtöfen bestehen aus einem durch Mauerwerk gebildeten, hohlen, bald cylindrischen, bald kegelförmigen, pyramidalischen oder prismatischen Raum, dem *Schacht*, dessen Höhe, Weite u. s. f. nach Umständen verschieden sind. In den Schachtöfen wird immer das Erz mit dem Brennmaterial geschichtet, und durch das nach und nach erfolgende Niedergehen der Schichten stärker erhitzt, so dass die Masse in der Regel geschmolzen wird: daher werden die Schachtöfen — ehemals die fast allein gebräuchliche Art von Oefen — auch *Schmelzöfen* genannt. — Jeder Schachtöfen hat wenigstens 3 Oeffnungen: eine, die oberste Mündung des Schachtes — *Gicht* —, durch welche die Schichten von Brennmaterial und Erz in den Schacht gebracht werden; eine zweite, durch welche die atmosphärische Luft, welche mittelst künstlicher Vorrichtungen aufgefangen ist, in den Ofen geleitet wird, *Formöffnung*; und eine dritte, durch welche die geschmolzene Masse aus dem Ofen abgelassen werden kann, — *Stich*. Die Schachtöfen, deren Schächte über 14 bis 50 Fuss hoch sind, heissen *Hochöfen*; sind die Schächte nicht über 12 bis 14 Fuss hoch, so werden sie *Halbhoheöfen*, und wenn sie nicht über 5 Fuss hoch sind, *Krummöfen* genannt. *Stücköfen*, *Blauöfen*,

Cupoloöfen sind gleichfalls Benennungen für Schachtöfen, welche bei dem Ausschmelzen des Eisens vorkommen.

Die zweite Art von Oefen, die *Flammöfen*, müssen zwei von einander abgesonderte Räume erhalten, einen, in welchem das Brennmaterial verbrennt, — *Feuerraum* —, und einen zweiten, in welchem sich das der Flamme des Brennmaterials auszusetzende Erz befindet, — *Schmelz- oder Glüh-Raum, Heerd*. Diese Oefen unterscheiden sich von den Schachtöfen auch wesentlich dadurch, dass die Luft dem Brennmaterial nicht durch künstliches Gebläse, sondern durch einen natürlichen Luftstrom zugeführt wird; daher muss das Brennmaterial auf einem *Rost* liegen. Eine weitere Verschiedenheit ist die, dass, da das Brennmaterial mit Flamme brennen muss, dasselbe nicht, wie bei den Schachtöfen, in verkohltem, sondern nur in rohem Zustand angewendet werden kann. — Ein solcher Flammofen muss, ausser der mit den Roststäben während des Betriebes bedeckten *Rostöffnung* 3 Oeffnungen haben: eine, — das *Schürloch* — um das Brennmaterial auf den Rost zu bringen; eine zweite, — die *Einsatzöffnung* — theils um das Erz in den Heerd einzutragen, theils um dasselbe nach der Operation wieder aus dem Ofen zu nehmen; diese wird während der Arbeit mit einem Schieber theilweise oder ganz verschlossen; eine dritte — der *Fuchs* — soll den Flammenstrom, nachdem er zur Erhitzung des Heerdes gedient hat, aus demselben wieder abführen. Diese steht gewöhnlich mit hohen Schornsteinen, um den Luftzug zu verstärken, in Verbindung. Bisweilen fehlt der Fuchs, und seine Stelle wird durch die *Einsatzöffnung* versehen, welche sich dann gewöhnlich dem Roste gegenüber befindet: dieses ist namentlich dann der Fall, wenn ein starker Flammenstrom vermieden werden soll.

Die Gefässe, in welchen die in der dritten Art von Oefen zu erhitzenden Substanzen sich befinden, sind *Tiegel, Muffeln, Retorten, Röhren*. Sie werden entweder von der glühenden Kohle umgeben, oder der Flamme des Brennmaterials ausgesetzt. Im erstern Fall sind solche Oefen den Schachtöfen ähnlich, nur haben sie einen Rost, auf wel-

chem die Gefässe mit ihren Untersätzen stehen, auch wird die Erhitzung durch den natürlichen Luftstrom bewirkt; nur bisweilen verstärkt man den Luftzug dadurch, dass man unter dem Rost ein Gebläse wirken lässt. Im zweiten Fall sind die Gefässöfen wie die Flammöfen construirt, wobei die Gefässe entweder auf den festen Heerd gestellt werden, oder aber der Heerd gänzlich fehlt, und die Gefässe unmittelbar über dem Feuerraum liegen. Diese letztere Einrichtung ist da, wo sie angeht, der erstern vorzuziehen, weil mit viel weniger Brennumaterial die gleiche Wirkung hervorgebracht wird.

Welche Art von Oefen in jedem einzelnen Fall am vortheilhaftesten angewendet werden könne, dieses hängt theils von der Natur der Erze, theils von ökonomischen Verhältnissen ab. Es ist klar, dass die Gefässöfen die vollkommensten sind, insofern in den Gefässen das Erz gegen alle etwaige nachtheilige Einwirkungen der Kohle und der Luft geschützt ist: aber ökonomische Rücksichten erheischen gewöhnlich eine wohlfeilere Ausbringungsmethode auf Unkosten des reineren und vollkommeneren Ausbringens.

Bei allen diesen im Grossen ausgeführten — den eigentlichen hüttenmännischen — Operationen ist ein vollkommen reines Ausbringen des Metalls aus ökonomischen Rücksichten nie möglich, und man muss oft reiche Abgänge zurücklassen, weil die Kosten der reinen Abscheidung mehr betragen würden, als der Werth des ausgebrachten Metalls. Es ist aber sehr wichtig, genau zu wissen, wie viel verloren geht, und ein gar zu bedeutender Verlust zeigt immer ein fehlerhaftes Verfahren an, welches abgeändert werden muss. Man untersucht daher bei Proben im Kleinen, um eine Controlle für die Operationen im Grossen zu erhalten, mit möglichster Genauigkeit den Metallgehalt der Erze. Die *Probierkunst* gestattet daher die Anwendung kostbarer Mittel, wenn nur ihr Zweck — möglichst vollkommene Aus-

scheidung des Metalls aus dem Erze — erreicht wird. Der Metallgehalt kann entweder auf *nassem*, oder auf *trockenem* Wege ausgemittelt werden; die Untersuchung auf trockenem Wege aber, wenn sie gleich weniger genau ist, als die auf nassem, ist die am meisten gebräuchliche. Man ahmt dabei die Operationen nach, welche im Grossen mit dem Erze vorgenommen werden, nur werden immer Gefässöfen angewendet. Bei diesem Probenehmen muss vor Allem darauf gesehen werden, dass man das richtige Mittel erhalte, und nicht aus dem oft sehr verschiedenartigen Haufwerk zu arme oder zu reiche Proben nehme. Man nimmt daher Proben von mehreren Stellen desselben Haufens und mengt sie sehr genau. Die Masse wird nun zerstoßen, gewogen und geschlämmt; die zurückbleibenden schweren metallischen Theile getrocknet, wieder gewogen, und auf diese Weise die Menge des weggeschlämmten Gesteins bestimmt. Nun wird das Erz in dem Probierofen (Capellenofen, Muffelofen) geröstet, so lange als noch sein Gewicht abnimmt, hierauf wieder gewogen, und so der Röstungsverlust bestimmt. — Die Muffel ist ein irdenes, halbcylindrisches, oben, hinten und unten geschlossenes, nach vornen zu offenes Gefäss; der platte Boden der Muffel ruht auf 2 eisernen Stäben, die durch den Muffelofen (einen aus Eisenblech gefertigten 4eckigen Windofen) durchgesteckt sind. Der vorderen Oeffnung der Muffel entspricht eine ähnliche in der vordern Seitenwand des Ofens angebrachte Oeffnung; auch hat die Muffel unten, an beiden Seitenwänden und an der hintern Wand, kleine Oeffnungen, um der Luft einen Durchgang zu verschaffen. Auf diese Weise lassen sich in der Muffel Körper beim Zutritt der Luft erhitzen, ohne mit dem Brennmaterial in Berührung zu kommen. — Das geröstete Erz wird nun mit Kohlenpulver und einem Fluss gemengt, in einen Tiegel oder eine Tute gegeben und reducirt. Hierbei bedient man sich gewöhnlich des natürlichen Luftzugs eines Windofens (bisweilen eines gut ziehenden Muffelofens selbst), oder man wendet ein Gebläse an. Als

Fluss gebraucht man in der Regel den schwarzen Fluss, der durch Verpuffen von 2 bis 3 Th. Weinstein mit 1 Th. Salpeter entsteht, und ein Gemeng von kohlen saurem Kali und Kohle ist, das durch seinen Kohlegehalt zugleich als Reductionsmittel wirkt; sehr häufig wird, um die Schmelzbarkeit zu vermehren, Kochsalz zugesetzt. — Die Reduction wird nicht bloß durch die Kohle des schwarzen Flusses, sondern hauptsächlich durch die bei der hohen Temperatur gebildeten Kaliumdämpfe bewirkt, welche mit dem Metalloxyd in viel innigere Berührung kommen müssen, als es bei der ungeschmelzbaren Kohle der Fall seyn kann. — Das Metallkorn wird hierauf gereinigt und auf einer äusserst empfindlichen Wage gewogen. Immer müssen wenigstens 2 Proben gemacht werden, und wenn diese nicht übereinstimmen, muss man den Versuch wiederholen.

In Beziehung auf das Vorkommen der Metalle in der Natur verdient noch ein Umstand ausgehoben zu werden. Mehrere Metalle, und zwar gerade solche, die in chemischer Beziehung sehr viele Analogie zeigen, kommen in der Natur häufig — in gediegenem, oxydirtem, oder geschwefeltem Zustand — in Gesellschaft mit einander vor: so die Yttererde und das Ceriumoxyd; das Nickel und Kobalt; Tantal, Zinn und Wolfram, u. a. Die Analogien sind oft wirklich so gross, dass eine vollkommene chemische Trennung derselben äusserst schwierig ist, wie namentlich bei Yttererde und Ceriumoxyd, und bei Nickel und Kobalt. Dieser Umstand ist wohl geeignet, der Vermuthung Raum zu geben, dass vielleicht wenigstens einige Metalle, die wir gegenwärtig als einfache Körper betrachten, zusammengesetzt, und aus einem, vielleicht mehreren gemeinschaftlichen, Element, durch Verbindungen desselben mit andern Stoffen, hervorgegangen seyn dürften. Man hat auch noch von einer andern Seite her die Einfachheit vieler Körper und namentlich der Metalle ver-

dächtig gemacht. Mehrere Naturforscher — unter den Neueren vorzüglich Schrader und Braconnot — haben nemlich gefunden, dass wenn man Samen von Pflanzen, z. B. Senf, Kresse, in verschiedene Pulver, wie Bleiglätte, Bleischrot, Schwefelblumen, reinen Sand oder reine Kieselerde säet, und mit destillirtem Wasser begiesst, die darinn aufgewachsenen Pflanzen beim Einäschern dieselben alkalischen, erdigen und salzigen Bestandtheile, namentlich kohlen sauren und phosphorsauren Kalk, kohlen saure Bittererde, schwefelsaures und kohlen saures Kali, Kieselerde, Thonerde liefern, wie die auf freiem Felde gewachsenen Pflanzen, und zwar in einer viel grösseren Menge, als das Gewicht der Samen selbst betrug. Man hat hieraus den Schluss gezogen, dass diese Substanzen durch die Lebenskraft der Pflanzen unter Vermittlung des Lichts aus dem Wasser und der Luft *gebildet* werden. Dieser Schluss, der unsere gegenwärtige chemische Ansichten umstossen, auf der andern Seite aber dadurch, dass aus sehr wenigen Grundstoffen alle Heterogenität der Materie würde *abgeleitet* werden können, eine grosse Vereinfachung der Wissenschaft herbeiführen würde, ist jedoch durchaus nicht gehörig begründet. Man hat übersehen, dass in der Luft eine Menge Materie in Form von Staub verbreitet ist, den man von den keimenden Pflanzen nicht abgehalten hat, und der die durch den Wind fortgeführten allgemein auf der Oberfläche der Erde verbreiteten Substanzen, also gerade diejenigen enthält, welche in der Asche gefunden werden. Nur das Vorkommen der Phosphorsäure in der Asche lässt sich für jetzt noch nicht genügend erklären, da nach unserer gegenwärtigen Erfahrung der Phosphor in dem Mineralreich sehr wenig verbreitet ist. Wenn man jedoch bedenkt, wie schwierig es ist, kleine Quantitäten dieser Säure in den Mineralien aufzufinden, und wie selbst grosse Mengen derselben ausgezeichneten Analytikern oft entgangen sind, so lässt sich wohl hoffen, dass auch

dieses Räthsel, durch Auffindung der Phosphorsäure in allgemeiner verbreiteter Gebirgsarten, sich einst lösen werde.

Was die *Klassification* der Metalle betrifft, so legte man theils gewisse physische, theils chemische Charaktere als Klassificationsprincip zu Grunde. Man theilte die Metalle in spröde und hämmerbare Metalle ein: diese Eintheilung hat jedoch durchaus keinen wissenschaftlichen Werth, insofern in chemischer Beziehung einander oft sehr ähnliche Metalle getrennt und sehr verschiedene vereinigt werden. Thénard bringt die Metalle, nach ihrer verschiedenen Verwandtschaft zum Sauerstoff, in 6 Abtheilungen.

Die *erste* enthält diejenigen Metalle, deren Oxyde durch Glühen mit Kohle oder durch die Einwirkung der voltaschen Säule nicht reducirt werden können; hieher gehören die Metalle, welche in Verbindung mit Sauerstoff die sogenannten Erden bilden: Aluminium, Glycium, Yttrium, Zirconium, Thorium, Magnesium.

In der *zweiten* Abtheilung befinden sich diejenigen, deren Oxyde durch Glühen mit Kohle oder doch durch Einwirkung der voltaschen Säule unter Mitwirkung des Quecksilbers (welches dadurch, dass es sich mit dem Metall zu einem Amalgam verbindet, die Reduction begünstigt) reducirt werden, welche das Sauerstoffgas auch bei sehr erhöhter Temperatur absorbiren (d. h. mit dem Sauerstoff des Sauerstoffgases eine chemische Verbindung eingehen), und welche namentlich das Wasser bei der *gewöhnlichen* Temperatur zersetzen, indem sie sich mit dem Sauerstoff desselben verbinden und den Wasserstoff frei machen. Hieher gehören diejenigen Metalle, welche in Verbindung mit Sauerstoff die Alkalien bilden: Calcium, Baryum, Strontium, Lithium, Natrium, Kalium.

Die *dritte* Abtheilung begreift diejenigen Metalle, welche das Sauerstoffgas bei der höchsten Temperatur absorbiren, wie die Metalle der beiden ersten Abtheilungen, wel-

che aber das Wasser erst in der Rothglühhitze zersetzen. Hieher gehört das Mangan, Zink, Eisen, Zinn, Cadmium.

In der *vierten* Abtheilung stehen diejenigen Metalle, welche, wie alle vorhergehenden, das Sauerstoffgas bei den höchsten Temperaturen absorbiren können, welche aber das Wasser weder in der Kälte noch in der Hitze zersetzen. In diese Abtheilung gehören folgende Metalle: Arsenik, Molybdän, Chrom, Vanadin, Wolfram, Tantal, Antimon, Titan, Osmium, Uran, Cerium, Kobalt, Wismuth, Kupfer, Tellur, Nickel, Blei. Diese Abtheilung zerfällt in 2 Unterabtheilungen, je nachdem die Metalle mit Sauerstoff Säuren bilden oder nicht.

Die *fünfte* Abtheilung umfasst diejenigen Metalle, welche nur bei einem bestimmten Grad von Hitze das Sauerstoffgas absorbiren, deren Oxyde mithin bei einer höheren Temperatur für sich reducirt werden, die überdiess das Wasser nicht zersetzen. In diese Abtheilung gehört das Quecksilber, das Palladium, und das Rhodium.

Die *sechste* Abtheilung enthält diejenigen Metalle, welche bei keiner Temperatur das Sauerstoffgas absorbiren oder das Wasser zersetzen, und deren Oxyde unter der Rothglühhitze reducirt werden. In diese Abtheilung gehören folgende Metalle: Silber, Platin, Gold und Iridium.

Diese Klassification hat den Vorzug, dass man durch sie mit einigen der wichtigeren chemischen Verhältnisse der Metalle im Voraus bekannt wird, und dass einige natürliche Gruppen gebildet, namentlich die Metalle zusammengestellt werden, welche mit Sauerstoff die Erden, so wie die, welche mit Sauerstoff die Alkalien bilden. Uebrigens sind diese verschiedenen Abtheilungen nicht scharf von einander geschieden; das Mangan z. B. oxydirt sich an der Luft beinahe so leicht wie die Alkalimetalle und leichter als mehrere Erdmetalle; das Antimon zersetzt das Wasser in der Glühhitze, und würde in dieser Beziehung in die dritte Abthei-

lung gesetzt werden müssen. — Berzelius lässt die beiden ersten Abtheilungen, nemlich die Alkali- und Erd-Metalle in einer Gruppe beisammen stehen, die übrigen Metalle, welche bei ihm die zweite Gruppe von Metallen bilden, theilt er in zwei Unterabtheilungen: 1) elektronegative Metalle, d. h. solche, welche in Verbindung mit Sauerstoff eine grössere Neigung haben, Säuren zu bilden, als Salzbasen darzustellen. Hieher zählt er: Selen, Arsenik, Chrom, Vanadin, Molybdän, Wolfram, Antimon, Tellur, Tantal, Titan, Osmium und Gold; 2) elektropositive Metalle, welche mit dem Sauerstoff vorzugsweise Salzbasen bilden. Diese sind: Platin, Iridium, Rhodium, Palladium, Silber, Quecksilber, Uran, Kupfer, Wiswmuth, Zinn, Blei, Kadmium, Zink, Nickel, Kobalt, Eisen, Mangan, Cerium. — Diese Klassifikation hat den Vortheil, dass Metalle neben einander gestellt werden, die in einer wichtigen Beziehung eine Analogie mit einander zeigen, mit welcher noch weitere ähnliche chemische Verhältnisse zusammenhängen; auf der andern Seite aber findet zwischen elektropositiven und elektronegativen Metallen keine scharfe Grenze statt, und es kommen, wenn man blos dieses Verhältniss berücksichtigt, Metalle neben einander zu stehen, welche in andern Beziehungen einander höchst unähnlich sind, wie Titan und Gold.

Zum Schluss bringe ich zwei schon oben (S. 39. 90. 96.) erwähnte höchst merkwürdige Eigenschaften nochmals in Erinnerung, welche vorzüglich den Metallen oder deren Oxyden zukommen.

1) Die Eigenschaft der Metalle, die Verbindung gewisser gasförmiger Körper, namentlich des Wasserstoff- und Sauerstoff-Gases zu bewirken.

2) Die Zersetzung, welche das Wasserstoffsperoxyd in Berührung mit Metallen und Metalloxyden oder Metallsperoxyden erleidet.

Ich glaube, dass das, was ich bisher über die Metalle angeführt habe, hinreichen dürfte, dem Anfänger eine deutliche Vorstellung von den allgemeineren chemischen Verhältnissen dieser Elemente zu geben, und ihn in den Stand zu setzen, grössere Werke über Chemie zu benützen, um sich mit den chemischen Verhältnissen irgend eines einzelnen Metalls, welches gerade besonderes Interesse für ihn hat, bekannt zu machen. Ich würde die Grenzen einer Einleitung zu weit überschreiten, wollte ich mich auch hier in Einzelheiten einlassen, zumal da die Metalle, so gross auch ihre Anzahl ist, im Allgemeinen ein weit geringeres Interesse darbieten, als die nicht-metallischen Elemente. Eine Abtheilung der Metalloxyde, nemlich die Alkalien, greift jedoch so tief in das Ganze der Chemie ein, dass ich nicht umhin kann, diese ausnahmsweise etwas specieller zu betrachten. Ich muss zuerst auf Dasjenige verweisen, was ich oben (S. 56-58.) von diesen Salzbasen gesagt habe. Von dem Ammoniak habe ich bei den Verbindungen des Stickstoffs (S. 242.) bereits ausführlich gesprochen; ich werde daher hier nur von den wichtigeren der übrigen Alkalien, namentlich dem Kali, Natron und Kalk so viel anführen, als mir durchaus nothwendig scheint.

Von dem Kali.

Das Kali findet sich, in Verbindung mit Kohlensäure, in der Asche von Pflanzen, die in einem Boden aufgewachsen sind, der nicht mit Kochsalz angeschwängert ist. Lange hatte man sich die Entstehung des Kalis im Pflanzenreich nicht zu erklären gewusst, man hatte es sogar für ein Product des vegetativen Lebensprocesses gehalten, bis Klaproth dieses Metalloxyd zuerst in grosser Menge in einem Mineral, dem Leucit, auffand, worauf man es dann in einer Menge von Steinen entdeckte, von denen ich hier nur zwei sehr verbreitete, den Feldspath und Glimmer erwähne. In die-

sen Steinen ist das Kali als kieselsaures Kali in Verbindung mit andern Erden enthalten; diese Verbindungen sind aber zum Theil so innig, dass eine Darstellung des Kalis aus denselben zu technischen Zwecken bisher für zu umständlich und kostspielig angesehen wurde *). Die Pflanzenwelt bewirkt jedoch das, was dem Chemiker nur mühsam gelingt: Pflanzen, die in einem Boden wachsen, der solche kalihaltige Fossilien enthält, vermögen dieselben zu zersetzen, das Kali tritt in Verbindung mit organischer, aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehender Materie, die gewöhnlich eine wirkliche Säure (Essigsäure, Weinstein-säure u. s. f.) ist, und bildet in dieser Verbindung einen Bestandtheil der Pflanze. Wird nun eine solche Pflanze verbrannt, so verwandelt sich auch die mit dem Kali verbundene organische Substanz in Kohlensäure und Wasser; ein Theil dieser Kohlensäure bleibt mit dem Kali verbunden in der Asche zurück, welche ausserdem noch andere, durch das Feuer nicht verflüchtigbare, Materien enthält. In Binnenländern, wo wegen Entfernung von Flüssen und des Meeres, das Zimmerholz zum Theil fast keinen Werth hat, werden grosse Massen von Holz (in andern Gegenden zum Theil

*) Fuchs hat kürzlich gezeigt, wie man aus solchen allgemeiner verbreiteten und in bedeutender Menge vorkommenden kalihaltigen Fossilien, namentlich dem Feldspath und Glimmer, Kali fabrikmässig gewinnen kann. Diese Fossilien, welche hauptsächlich aus kieselsaurem Kali und kieselsaurer Alaunerde bestehen, werden gepulvert, mit gebranntem Kalk gemengt und in einem Calcinirofen gebrannt. Die erhaltene Fritte, welche nun aus kieselsaurem Kalk und kieselsaurer Alaunerde und freiem Kali besteht, wird der feuchten Luft ausgesetzt und dann ausgelaugt: das Kali, welches sich an der Luft in kohlen-saures Kali verwandelt, löst sich im Wasser auf. Feldspath soll auf diese Weise ungefähr $\frac{1}{2}$ seines Gewichts kohlen-saures Kali (Pottasche) liefern.

auch andere Vegetabilien, die jedoch kaum in Betracht kommen) zu Asche verbrannt, und aus dieser die sogenannte *Pottasche* dargestellt, indem man die Asche mit Wasser auslaugt, die Lauge in eisernen Pfannen abdampft und das erhaltene bräunliche Salz (rohe Pottasche), welches seine Farbe unvollkommen verkohlter organischer Substanz verdankt, in Reverberiröfen, in welchen die Flamme darüber hinstreicht, ausglüht. Diese calcinirte Pottasche (Perlasche) kommt in den Handel; es ist eine bläulichweisse, scharf alkalisch schmeckende Substanz, die an der Luft feucht und weich wird. — Wir werden bald sehen, dass zur Darstellung des reinen Kaliumoxyds (des Kalis, oder kaustischen Kalis) am besten reines kohlen-saures Kali gebraucht wird; die Asche der Pflanzen aber enthält, ausser kohlen-saurem Kali, eine Menge anderer Substanzen, namentlich folgende: schwefelsaures Kali, Chlorkalium, kiesel-saures und mangan-saures Kali, kohlen-sauren und phosphor-sauren Kalk, Bittererde, Alaunerde, Eisen- und Mangan-Oxyd. Das schwefelsaure, salzsaure, kiesel- und mangan-saure Kali lösen sich im Wasser auf, und eine sorgfältig dargestellte Pottasche ist mithin jedenfalls durch diese Substanzen verunreinigt; die übrigen lösen sich im Wasser nicht auf. Die Darstellung eines reineren kohlen-sauren Kalis aus der Pottasche gründet sich darauf, dass das kohlen-saure Kali im Wasser weit löslicher ist, als die Salze, welche dasselbe verunreinigen, namentlich als schwefelsaures Kali und Chlorkalium. Man laugt daher entweder die Pottasche mit wenig kaltem Wasser aus, welches vorzugsweise das kohlen-saure Kali löst und die übrigen Salze zurücklässt, oder man laugt sie mit einer hinreichenden Menge kochenden Wassers aus, dampft zur Krystallisation ab, und lässt so die fremden Salze heraus krystallisiren. Wird dann die von diesen Salzen abgessene Flüssigkeit abgedampft, der Rückstand mit gleich viel kaltem Wasser übergossen, einige Zeit damit in

Berührung gelassen, und die filtrirte Flüssigkeit wieder abgedampft, so erhält man ein ziemlich reines kohlen-saures Kali als Rückstand, welches gewöhnlich nur Spuren von schwefelsaurem Kali, jedoch noch ziemlich viel Chlorkalium und kieselsaures und mangansaures Kali enthält.

Das kohlen-saure Kali lässt sich aber noch auf eine andere Weise, und zwar viel reiner, erhalten. Der ausgepresste Saft der Trauben enthält nämlich ein Kalisalz (Weinstein) gelöst, dessen Säure (Weinsteinsäure) vegetabilisch ist, d. h. aus Sauerstoff, Wasserstoff und Kohle besteht, und welches daher beim Glühen kohlen-saures Kali gibt. Der Weinstein ist ein saures, im Wasser und besonders in einer wässrig-alkoholischen Flüssigkeit sehr schwerlösliches Salz; er scheidet sich daher bei der Gährung des Traubensafts, wobei die zuckerhaltige Flüssigkeit in eine alkoholisch-wässrige sich verwandelt, dem grössten Theil nach aus, und fällt, wenn er in heissem Wasser gelöst wird, beim Erkalten, gerade wegen seiner Schwerlöslichkeit, sehr rein nieder, indem die übrigen Salze, welche der Wein enthalten konnte (schwefelsaures Kali und Chlorkalium), gelöst bleiben. Durch Glühen des gereinigten Weinstens in einem Silber- oder Platin-Tiegel, Auslaugen der kohlehaltigen Masse mit Wasser und Abdampfen, erhält man daher ein sehr reines kohlen-saures Kali. Man kann auch den Weinstein mit Salpeter (salpetersaurem Kali) mengen, und das Gemenge in ein eisernes Gefäss eintragen, dessen Boden kaum glühend ist: die Weinsteinsäure und Salpetersäure zersetzen einander gegenseitig unter lebhafter Verpuffung, wobei der Sauerstoff der Salpetersäure mit der Kohle der Weinsteinsäure zu Kohlensäure, mit dem Wasserstoff derselben zu Wasser sich verbindet, der Stickstoff der Salpetersäure aber als Stickgas entweicht, und kohlen-saures Kali zurückbleibt.

Das kohlen-saure Kali verliert in der Glühhitze die Koh-

lensäure nicht; wird es aber mit einer gewissen Menge von Kohle weissgeglüht, so verbindet sich diese mit der Kohlensäure zu Kohlenoxydgas, welches entweicht, und das Kali bleibt rein zurück; eine grössere Menge von Kohle würde dieses reine Kali in Kohlenoxydgas und in Kalium verwandeln, welches in grünen Dämpfen sich verflüchtigen würde. Ebenso wird das kohlensaure Kali durch Wasserdämpfe zersetzt, welche man durch das glühende Salz hindurchleitet: das Wasser verbindet sich mit dem Kali zu Kalihydrat und die Kohlensäure entweicht gasförmig. Diese Methoden werden jedoch nie angewendet, da es eine andere viel leichter ausführbare Methode zur Darstellung eines kohlensäurefreien Kalis aus kohlensaurem Kali gibt. Ein anderes Alkali nemlich, der Kalk (Calciumoxyd), kommt in sehr grosser Menge in der Natur mit Kohlensäure verbunden vor; der kohlensaure Kalk aber lässt schon beim blossen Glühen die Kohlensäure fahren und wird zu Kalk (gebranntem Kalk). Wird nun eine Auflösung des kohlensauren Kalis in Wasser mit gebranntem Kalk zusammengebracht und bis zum Sieden erhitzt, so verbindet sich der Kalk mit der Kohlensäure des kohlensauren Kalis zu im Wasser unauflöslichem kohlensaurem Kalk, und die davon abfiltrirte Flüssigkeit enthält nun kohlensäurefreies (kaustisches, ätzendes) Kali. Wird diese Flüssigkeit bei möglichst abgehaltenem Luftzutritt, damit sie während des Abdampfens keine Kohlensäure aus der Luft wieder mit sich verbinde, (z. B. in einer silbernen Retorte) abgedampft, und der Rückstand bei anfangender Rothglühhitze in einem silbernen Tiegel (Glas würde angegriffen) geschmolzen, so erhält man einen Körper, der nach dem Erkalten weiss, hart und spröde ist; dieser Körper ist eine chemische Verbindung des Kalis mit Wasser, *Kalihydrat*, *ätzendes*, *kaustisches Kali*. Die Zersetzung, welche hier das kohlensaure Kali durch Kalk erleidet, beruht nicht auf einer grösseren Verwandtschaft des Kalks zu der Koh-

lensäure, sondern einzig und allein darauf, dass der kohlen-saure Kalk im Wasser unauflöslich ist, wie dieses später ausführlicher erörtert werden soll.

Das so erhaltene Kali kann nur etwas Kalk enthalten, wenn es aus reinem kohlen-saurem Kali dargestellt wurde; hat man es aber aus unreinem kohlen-saurem Kali dargestellt, so enthält es überdiess etwas schwefelsaures und viel salz-saures Kali, da diese Salze durch den Kalk, welcher mit den Säuren derselben auflösliche Salze bildet, nicht zersetzt werden. Soll das Kali reiner erhalten werden, so schüttelt man die bis zur Syrupsdicke abgedampfte Aetzlauge in verschlossenen Flaschen mit $\frac{1}{3}$ Weingeist, den man nach einigen Tagen Ruhe vorsichtig von der unten befindlichen wässrigen Schicht (einer Lösung von salzsaurem, schwefelsaurem und kohlen-saurem Kali in Wasser) abgiesst, den Weingeist abdestillirt, und nun weiter, wie oben, behandelt. — Das so erhaltene Kali enthält kein schwefelsaures, aber etwas salzsaures Kali (wenn solches in dem kohlen-sauren enthalten war), weil sich dieses ebenfalls im Weingeist löst. Hatte man zu der Darstellung des kaustischen Kalis einen Ueberschuss von Kalk angewendet, und längere Zeit gekocht, so ist dasselbe jedenfalls frei von Kieselsäure, auch ohne dass eine Reinigung durch Alkohol vorgenommen wurde, weil dieser überschüssige Kalk mit der Kieselsäure und etwas Kali eine im Wasser unauflösliche Verbindung bildet.

Das Kalihydrat schmilzt noch unter der Rothglühhitze, und verdampft in der Rothglühhitze in weissen, scharfen Dämpfen. Der Name: *fixes Alkali*, welchen man sowohl dem Kali- als dem Natron- Hydrat bisweilen beilegt, bezeichnet daher nur etwas relatives, insofern diese Alkalien allerdings weit feuerbeständiger sind als das Ammoniak, welches man daher auch *flüchtiges Alkali* genannt hat. — Das Kalihydrat hat einen scharfen, brennenden Geschmack, löst thierische Substanzen, Wolle, Seide u. s.

w. auf, zerstört die Oberhaut der Zunge augenblicklich, wenn es in einer etwas concentrirten wässrigen Lösung mit derselben in Berührung kommt. Daher muss man sich auch zum Filtriren einer concentrirten Aetzkaliflüssigkeit vegetabilischer Substanzen, wie Leinwand, und nicht thierischer, wie Wolle, bedienen. Mit einer noch grösseren Menge von Wasser verbindet sich das Kalihydrat zu Krystallen, die neben Hydratwasser, welches durch Hitze nicht ausgetrieben werden kann, Krystallwasser enthalten, welches durch mässige Hitze ausgetrieben wird. Kalihydrat löst sich unter beträchtlicher Erhitzung, Kalikrystalle unter Erkältung im Wasser auf; beide ziehen, nachdem sie zuerst an der Luft zerflossen sind, d. h. eine gewisse Menge des in der Luft enthaltenen Wasserdampfs zu Wasser verdichtet und mit sich verbunden haben, die Kohlensäure aus der Luft an, und verwandeln sich allmählig in kohlensaures Kali. Das Kalihydrat ist im Wasser äusserst leicht löslich; 1 Th. löst sich schon in $\frac{7}{2}$ Th. kaltem Wasser auf. Es löst fette Oele, fette Substanzen überhaupt auf, und bildet damit, indem es dieselben auf eine besondere Weise verändert, Seifen, daher nennt man auch eine concentrirte wässrige Lösung des Kalihydrats *Seifensiederlauge*. Auch löst das Kali Schwefel, verschiedene Schwefelmetalle, mehrere Oxyde, namentlich Alaunerde, auf; man bedient sich daher desselben häufig zur Trennung der Alaunerde von andern Oxyden (Bittererde, Eisenoxyd u. s. f.), welche sich in demselben nicht auflösen. Kieselsäure, wenn sie nicht zuvor geglüht worden, in welchem Fall die Auflösung schwieriger erfolgt, löst sich in wässrigem Kalihydrat beim Erwärmen mit grösster Leichtigkeit auf; beim Schmelzen bildet sie mit demselben Glas. — Das Hydratwasser lässt sich, wie schon bemerkt wurde, aus dem Kalihydrat durch Hitze nicht austreiben, wird aber durch andere oxydirte Körper, wie z. B. Kieselsäure, Borsäure, welche sich, an der Stelle des Wassers, mit

mit dem wasserfreien Kali verbinden, ausgetrieben. Auch wenn Kalihydrat in silbernen Gefässen in trockenem Sauerstoffgas erhitzt wird, lässt es einen Theil Hydratwasser fahren, und verbindet sich, statt desselben, mit Sauerstoff zu Superoxyd. Dasselbe erfolgt beim Glühen des Kalihydrats an der Luft, wobei sich zugleich die Kohlensäure der Luft mit dem Kali verbindet. Daher löst sich kaustisches Kali, wenn es längere Zeit im Silbertiegel geschmolzen wurde, mit starkem Aufbrausen (von entweichendem Sauerstoffgas herrührend) in Wasser auf. — Das Kali bildet mit der Kohlensäure drei verschiedene Salze, von denen besonders zwei von Interesse sind, nemlich dasjenige, welches die geringste, und das, welches die grösste Menge von Kohlensäure (d. h. doppelt so viel) enthält. Wird eine concentrirte wässrige Lösung des Kalis an die Luft gestellt, so bildet sich zuerst die Verbindung mit weniger Kohlensäure (das gewöhnliche kohlen-saure Kali, wie es in der Pottasche und dem geglühten Weinstein vorkommt); allmählig aber bildet sich, besonders in einer an kohlen-saurem Gas reichen Atmosphäre, durch Aufnahme einer weiteren Menge von Kohlensäure, die zweite Verbindung, welche im Wasser weniger löslich ist als die erste, und sich daher in Krystallen ausscheidet.

Von dem Natron.

Das Natron ist, wenigstens in technischer Beziehung, wichtiger, als selbst das Kali, da es zur Bereitung von Seifen und zur Darstellung des Glases noch anwendbarer ist, als das Kali; übrigens sind diese beiden Alkalien einander so ähnlich, dass fast Alles, was von dem Kali gesagt wurde, auch für das Natron gilt. — Während in den Pflanzen, welche entfernt vom Meere wachsen, Kali in verschiedenen Verbindungen vorkommt, so findet sich dagegen in den im Meere oder an den Ufern desselben wachsenden Pflanzen Natron, mit Schwefelsäure, Salzsäure, Hydriodsäure und mit

Pflanzensäuren verbunden; die Asche solcher Pflanzen enthält daher, neben andern Salzen, kohlen saures Natron. Offenbar wird von solchen Pflanzen das im Meerwasser aufgelöste Chlornatrium zersetzt, gerade wie von den entfernt vom Meere wachsenden Pflanzen kalihaltige Fossilien zersetzt werden, und Kali, verbunden mit organischer Materie, in die Pflanzensubstanz aufgenommen wird. — Eine unerschöpfliche Quelle für die Darstellung des Natrons ist das Chlornatrium (Kochsalz), welches theils in fester Form als *Steinsalz*, theils in wässriger Lösung im Meerwasser und sogar in den meisten Quellwassern sich findet; und da das Kochsalz eine leicht zersetzbare Verbindung ist, so können wir, um aus demselben Natron darzustellen, der Beihülfe der Pflanzenwelt viel eher entbehren, als dieses bei den schwerer zersetzbaren Kali-Verbindungen der Fall war. — Ausserdem findet sich das Natron, mit Kohlensäure verbunden, in mehreren Seen und Mineralquellen aufgelöst, und wird namentlich aus den Natron-Seen in Aegypten und Ungarn im Grossen gewonnen; auch findet es sich bisweilen als ein feiner wolliger Ueberzug an alten Mauren, in welchem Fall es wahrscheinlich einer Zersetzung des Kochsalzes durch den Kalk des Mörtels seine Entstehung verdankt. — Das Natron macht ferner einen Bestandtheil mehrerer Fossilien aus, und ersetzt oft in ganzen Gebirgsmassen das Kali; man hat noch nicht untersucht, ob die Asche von Pflanzen, die an solchen Stellen wachsen, durch einen bedeutenden Natrongehalt von andern Pflanzen-Aschen sich unterscheidet. — Endlich findet sich das Natron, theils in fester Form, theils in Wasser gelöst, in Verbindung mit Schwefelsäure, Salpetersäure, Borsäure.

Bei der Darstellung des reinen Natrons handelt es sich, gerade wie bei der des Kalis, zunächst davon, ein reines kohlen saures Natron zu erhalten, denn aus diesem lassen sich dann leicht kaustisches Natron, das Natrium selbst, und alle

übrige Verbindungen desselben darstellen, und zwar ganz auf dieselbe Weise, wie aus kohlen-saurem Kali, kaustisches Kali, Kalium, und alle Verbindungen dieses Metalls erhalten werden können. — Das in der Asche von Pflanzen, die in der Nähe des Meeres wachsen, enthaltene kohlen-saure Natron, überhaupt jedes unreine kohlen-saure Natron (Soda), wird von den fremden Salzen durch Krystallisation gereinigt. Man löst die Soda in Wasser auf, dampft zur Krystallisation ab, und lässt die fremden Salze bei der gewöhnlichen Temperatur heraus krystallisiren; hierauf bringt man die Flüssigkeit in die Kälte, wo dann bei 0° oder etwas unter 0° grosse regelmässige Krystalle von kohlen-saurem Natron anschliessen. Die abgegossene Flüssigkeit wird von Neuem abgedampft und auf dieselbe Weise verfahren, und dieses so lange wiederholt, als man Krystalle von kohlen-saurem Natron erhält, welche durch wiederholte Krystallisation gereinigt werden. — Das kohlen-saure Natron wird jetzt, seitdem die Methoden, durch welche es aus Kochsalz gewonnen wird, einen so hohen Grad der Vollkommenheit erreicht haben, in so grosser Menge aus Kochsalz dargestellt, dass alle übrige Quellen, welche Soda liefern, namentlich die Salzseen, und die Asche der am Ufer des Meeres wachsenden Pflanzen, in Vergleich mit dieser als unbedeutend erscheinen. Ehmals stellte man das Natron aus dem Kochsalz mittelst Zersetzung desselben theils durch Bleioxyd, theils durch kohlen-saures Kali dar. Die Zersetzung durch Bleioxyd beruht auf der Bildung eines basischen salzsauren Bleioxyds; man reibt 1 Th. Kochsalz mit 4—7 Th. Bleiglätte und mit Wasser zusammen. Die Farbe der Bleiglätte wird allmählig blässer, nach einigen Tagen weiss, wenn sich dieses basische Salz gebildet hat. Das Natron wird dabei als kaustisches Natron ausgeschieden, und zieht, theils während des Processes, theils beim Abdampfen, Kohlen-säure aus der Luft an. Diese Methode scheint nicht mehr

in Anwendung gebracht zu werden. — Die Methode, aus dem Kochsalz mittelst kohlen-sauren Kalis, welche beide Salze in Wasser gelöst werden, kohlen-saures Natron darzustellen, kann unter besondern Verhältnissen vortheilhaft seyn. Sie gründet sich im Wesentlichen darauf, dass das gebildete salzsaure Kali bei der gewöhnlichen Temperatur heraus krystallisirt, während das kohlen-saure Natron bei einer niederen Temperatur, wenn man z. B. die Flüssigkeit in einen Keller stellt, anschießt. — Bei weitem die vortheilhafteste Methode, kohlen-saures Natron aus Kochsalz darzustellen, ist aber die, dass man das Kochsalz zuerst in schwefel-saures Natron verwandelt, und dieses dann weiter zersetzt. Man erhitzt Kochsalz mit Vitriolöl in grossen Cylindern von Gusseisen, welche durch Röhren mit mehreren, zur Hälfte mit reinem Wasser gefüllten, Flaschen in Verbindung gesetzt sind, in welchen sich das durch die Schwefel-säure aus dem Kochsalz entwickelte salzsaure Gas verdichtet; auf diese Weise wird eine grosse Menge Salzsäure, zum Theil vollkommen rein, als Nebenproduct gewonnen. Wenn die Zersetzung vollendet ist, nimmt man das schwefel-saure Natron (Glaubersalz) aus dem Cylinder heraus, um eine zweite Menge von Kochsalz auf die gleiche Weise in Glaubersalz zu verwandeln. Aus dem Glaubersalz wird nun das kohlen-saure Natron auf folgende Weise dargestellt. Ungefähr 180 Th. wasserfreies Glaubersalz, ebenso viel fein gepulverte Kreide (kohlen-saurer Kalk), oder, in Ermanglung derselben, 140 Th. gebrannter und nicht gelöschter (d. h. nicht mit Wasser zu einem Hydrat verbundener) Kalk und 110 Th. Steinkohlen- oder besser Holzkohlen-Staub werden sehr genau mit einander gemengt und das Gemenge in einen Reverberirofen, der nach und nach etwas mehr als bis zum Kirschrothglühen erhitzt wird, gebracht. Die teigig gewordene Masse wird herausgenommen und noch heiss in kleinere Stücke zerschlagen. — Hiebei oxydirt sich die Kohle

auf Kosten des Sauerstoffs der Schwefelsäure zu Kohlensäure, welche sich, an der Stelle der Schwefelsäure, mit dem Natron verbindet, während der Schwefel der Schwefelsäure mit dem durch die gemeinschaftliche Wirkung der Hitze und der Kohle aus dem Kalk gebildeten Calcium, Schwefelcalcium bildet. Die aus Natron, kohlensaurem Natron, Schwefelcalcium, überschüssigem Kalk und Kohle gemengte Masse wird mit kaltem Wasser ausgelaugt, in welchem das Schwefelcalcium fast ganz unlöslich ist; auf dieser Unauflöslichkeit des Schwefelcalciums beruht die Möglichkeit dieser Zersetzungsmethode. Durch Abdampfen an der Luft, Aussetzen des trockenen Rückstandes an feuchte Luft wird das kaustische Natron allmähig in kohlensaures verwandelt.

Aus diesen beiden Alkalien, dem Kali und Natron, lässt sich das Metall durch Kohle oder durch Eisen darstellen, welche auf dieselben in der Weissglühhitze einwirken müssen. Am bequemsten wird zu dieser Reduction kohlensaures Alkali und Kohle angewendet; es entsteht zuerst, unter Bildung von Kohlenoxydgas, wasserfreies kaustisches Alkali, welches dann ferner durch die Kohle in Kohlenoxydgas und Metall zersetzt wird. Diese Operation wird in Retorten von geschmiedetem Eisen (welche zur Versendung von Quecksilber gebraucht werden) vorgenommen. Da diese Metalle flüchtig und höchst brennbar sind, so muss der Luftzutritt völlig vermieden werden, weil ihre Dämpfe an der Luft sogleich zu Alkali verbrennen würden; gewöhnlich lässt man diese Dämpfe in eine Vorlage treten, welche Steinöl enthält, eine Flüssigkeit, die blos aus Wasserstoff und Kohle besteht, und mithin nicht oxydirend auf diese so leicht oxydirbaren Metalle einwirken kann. — Wendet man zur Reduction dieser Alkalien metallisches Eisen an, so nimmt man kaustisches, nicht kohlensaures, Alkali, welches man zu dem in einem Flintenlauf befindlichen weiss-

glühenden Eisen fließen lässt. Das andere Ende des Flintenlaufs ist mit einer leeren Vorlage in Verbindung gesetzt, die in eine gekrümmte Röhre endet, in deren Krümmung etwas Quecksilber gegossen wird, um die Luft abzuhalten, den sich entwickelnden Gasarten aber den Ausgang zu gestatten. — Diese Methode gibt eine viel geringere Ausbeute an Metall, als die zuvor erwähnte und wird daher jetzt selten mehr angewendet; überdiess misslingt die Operation häufig aus verschiedenen Gründen. — Das, was dabei vorgeht, ist Folgendes: Zuerst wird das Hydratwasser des Alkalis zersetzt, es entwickelt sich Wasserstoffgas und Eisenoxydul wird gebildet. Letzteres scheint eine Neigung zu haben, mit wasserfreiem Alkali eine bestimmte chemische Verbindung zu bilden, und da das Hydratwasser des Alkalis nicht hinreicht, so viel Eisenoxydul zu erzeugen, als zur Bildung dieser bestimmten Verbindung erfordert wird, so wird auch ein Theil des wasserfrei gewordenen Alkalis zersetzt, um die noch weiter erforderliche Menge von Eisenoxydul zu bilden, und darauf scheint die Entstehung des Alkalimetalls bei diesem Process zu beruhen. Dieses ist auch die Ursache, warum eine gegebene Menge von Alkalihydrat so wenig Metall liefert, da der grösste Theil des wasserfrei gewordenen Alkalis in chemische Verbindung mit dem Eisenoxydul tritt, und in dieser Verbindung aller weiteren Zersetzung entgeht; dieses ist ferner der Grund, warum man einen Ueberschuss von metallischem Eisen anwenden muss (z. B. wenigstens 3 mal so viel Eisen, als Kalihydrat), weil bei überschüssigem Alkalihydrat das Hydratwasser desselben hinreichen würde, alles Eisen in Oxydul zu verwandeln, mithin kein Eisen mehr auf Kosten des Sauerstoffs des wasserfreien Alkalis oxydirt werden könnte.

Diese beiden Alkalimetalle, das Kalium und Natrium, sind von Farbe zinnweiss, starkglänzend, leichter als Wasser. Spec. Gew. des Kaliums = 0.865, des Natriums = 0.972. Kalium ist bei 0° hart und brüchig, Natrium dagegen bei 0° sehr dehnbar, wird aber bei — 20° ziemlich hart. Kalium wird bei + 19° weich wie Wachs, bei 58° vollkommen

flüssig; Natrium hat bei gewöhnlicher Temperatur Wachconsistenz, wird bei 50° Grad weich, bei 90° vollkommen flüssig. Kalium verdampft bei einer der Rothglühhitze nahen Temperatur in grünen Dämpfen und lässt sich überdestilliren; Natrium verdampft erst nahe beim Schmelzpunkt des Glases. — Beide Metalle sind sehr gute Leiter der Wärme und vollkommene Leiter der Elektrizität. Beide Metalle sind in hohem Grade brennbar, d. h. sie haben eine grosse Neigung, sich mit dem Sauerstoff des Sauerstoffgases zu verbinden, und andern oxydirten Körpern den Sauerstoff zu entziehen; das Kalium ist jedoch noch brennbarer als das Natrium. Kalium verwandelt sich, schon bei der gewöhnlichen Temperatur, in Berührung mit feuchter Luft, unter Absorption von Sauerstoffgas und Wasserdampf, in Kalihydrat. In trockenem Sauerstoffgas oxydirt es sich ebenfalls schon bei gewöhnlicher Temperatur, verwandelt sich aber dann in Superoxyd. Wird es in trockner Luft oder Sauerstoffgas bis auf 60° bis 80° erhitzt, so verbrennt es mit blendend weissem oder rothem Licht und unter heftiger Wärmeentwicklung zu Superoxyd, welches in starker Glühhitze den überschüssigen Sauerstoff fahren lässt und in wasserfreies Kali sich verwandelt. Kalium zersetzt das Wasser unter heftiger Erhitzung, in Kali und sich entwickelndes Wasserstoffgas, welches, wenn Sauerstoffgas oder Luft hinzutritt, nebst dem noch übrigen Kalium sich entzündet. Wird daher Kalium auf Wasser oder Eis geworfen, so verbrennt es mit weissem, rothem und violettem Licht. Bei abgehaltenem Luftzutritt erfolgt keine Entzündung; man erhält im Wasser gelöstes Kali und Wasserstoffgas. — Das Natrium muss, um an der Luft zu verbrennen, stärker erhitzt werden, als das Kalium, und bei gewöhnlicher Temperatur oxydirt es sich weit langsamer an der Luft als Kalium. Es zersetzt das Wasser, wie Kalium, entzündet sich aber selten; nur in Berührung mit verschiedenen wässrigen Säuren, wobei übri-

gens immer nur das Wasser zersetzt zu werden scheint, entzündet es sich. — Das Natrium bildet, wie das Kalium, ein Superoxyd. Man nimmt ferner an, dass beide Metalle in Berührung mit wenig Luft ein Suboxyd bilden; dieses könnte jedoch ein blosses Gemenge von Metall und Oxyd seyn.

Diese beiden Metalle, Kalium und Natrium, sind dadurch, dass sie zu dem Sauerstoff, besonders aber dadurch, dass sie zu dem Chlor und Fluor eine sehr grosse Verwandtschaft besitzen und mit allen diesen Körpern im Wasser auflösliche Verbindungen bilden, für die Wissenschaft höchst wichtig geworden; man wurde durch sie in den Stand gesetzt, mehrere Elemente aus ihren Verbindungen isolirt darzustellen, und sich mit den, früher ganz unbekanntem, Eigenschaften derselben bekannt zu machen. — So lassen sich durch diese Metalle alle schwer reducirbaren Oxyde der sogenannten schweren Metalle, so wie die übrigen Alkalien, wie Baryt, Kalk, in starker Glühhitze reduciren; selbst den Erden wird durch sie der Sauerstoff, wenn gleich unvollkommen, entzogen. Borsäure und Kieselsäure, welche beide Säuren durch Kohle nicht zersetzt werden, werden durch Kalium in der Glühhitze reducirt. Weit vollkommener gelingt jedoch diese Reduction, wenn man das Kalium oder Natrium auf Fluor- und Chlorverbindungen, statt auf Sauerstoffverbindungen, einwirken lässt. Die Ursache hievon scheint die zu seyn, weil 1) Kalium zu Chlor eine grössere Verwandtschaft hat als zum Sauerstoff, denn Chlor treibt den Sauerstoff aus Kali aus; 2) Chlor namentlich zu den Metallen der Erden und einigen schweren Metallen, so wie zu dem Silicium und Bor eine geringere Verwandtschaft hat als der Sauerstoff, da Chlor für sich allein nicht vermag, den Sauerstoff aus den Sauerstoffverbindungen dieser Elemente auszutreiben, daher die Chlorverbindungen derselben leichter zersetzbar sind, als ihre Sauerstoffverbindungen; 3) hauptsächlich aber scheint die Ursache der leichteren und vollkommeneren Zersetzbarkeit der Chlor- und Fluorverbindungen in der geringeren Cohesion derselben zu suchen zu seyn, da sie theils tropfbar-flüssig oder leicht schmelzbar, und im Wasser löslich sind, während die entsprechenden Sauerstoffverbindungen grösstentheils unschmelzbar und

im Wasser unauflöslich sind; dieses scheint auch der Grund zu seyn, warum die im Wasser lösliche und leicht schmelzbare Borsäure durch Kalium weit vollständiger zersetzt wird, als die im Wasser unlösliche und durch die gewöhnlichen Hitzgrade unerschmelzbare Kieselsäure. — So erhält man namentlich aus den Chlorverbindungen der Erdmetalle, ferner aus dem Chlorcerium, dem Fluorsilicium, dem Fluorsiliciumkalium, dem Fluorborkalium, dem Fluortantalkalium, dem Fluortitankalium, durch Erhitzen mit Kalium das brennbare Radical in isolirtem Zustand.

Kalium und Natrium wurden zuerst auf die Weise dargestellt, dass man die schwach befeuchteten Hydrate ihrer Oxyde durch die Einwirkung einer kräftigen voltaschen Säule zersetzte. In völlig trockenem Zustand leitet Kalium und Natron-Hydrat die Elektrizität nicht; wird es dagegen in wässrigem Zustand der Einwirkung der Elektrizität unterworfen, so wird blos das Wasser zersetzt. — Wird das schwach befeuchtete Hydrat durch die Elektrizität zersetzt, so kommt der Sauerstoff des Kalis und des Wassers am positiven, der Wasserstoff und das Metall am negativen Draht zum Vorschein.

Leichter und mit einer viel schwächeren Säule lässt sich diese Zersetzung bewerkstelligen, wenn man sich des Quecksilbers als negativen Leiters bedient, welches durch seine Verwandtschaft zu den Alkalimetallen die Zersetzung dieser Alkalien in hohem Grade begünstigt. Man macht in ein Stück Kalihydrat z. B., so tief wie möglich, (damit die beiden Drähte, welche die entgegengesetzten Elektrizitäten der Säule zuführen, einander möglichst genähert werden) eine Höhlung, die man mit Quecksilber anfüllt; das Kalihydrat wird auf eine Metallplatte gelegt, welche mit dem positiven Pol in Verbindung gesetzt wird, während man den von dem negativen Pol ausgehenden Draht in das Quecksilber führt. Bald wird das Quecksilber, durch Aufnahme von Kalium, fest; man giesst es dann in rectificirtes Steinöl, und füllt die Höhlung von neuem mit Quecksilber u. s. f.

Das Quecksilber lässt sich von dem mit ihm verbundenen Kalium abdestilliren. Auch in diesem Fall muss das Kalihydrat etwas feucht seyn. Die Ausbeute an Kalium ist übrigens sehr gering, denn selbst das durch seine Verbindung mit Kalium festgewordene Quecksilber enthält nur sehr wenig Kalium. — Auf ähnliche Weise lassen sich die Metalle der alkalischen Erden, Baryum, Strontium, Calcium, darstellen, die man sogar auf andere Weise darzustellen noch nicht vermocht hat.

Diese Bildungsweise des Kaliumamalgams ist besonders auch desswegen interessant, weil auf ganz ähnliche Art jener amalgamartige, aus dem sogenannten Ammonium und Quecksilber bestehende Körper erhalten wird, dessen ich oben (S. 216.) erwähnt habe, und durch welchen eine merkwürdige Analogie zwischen Ammoniak und den oxydirten Salzbasen hergestellt wird. Ich will daher diese Gelegenheit benützen, von der Darstellung und den Verhältnissen dieses Ammoniumamalgams zu sprechen. — Wenn man in Quecksilber, welches sich auf dem Boden einer gläsernen Schaal befindet, einen Eisen- oder Platin-Draht führt, der vom negativen Pol einer voltaschen Säule ausgeht, hierauf in concentrirtes wässriges Ammoniak, mit welchem das Quecksilber übergossen wird, einen vom positiven Pol ausgehenden Platindraht so einbringt, dass dieser letztere etwa nur eine Linie vom Quecksilber absteht, so entwickelt sich im ersten Augenblick bloß am positiven Draht Gas (Stickgas), bald aber auch am negativen (Wasserstoffgas), das Quecksilber schwillt bis zum 5—10 fachen seines Volumens auf, nimmt die Consistenz der Butter an, behält aber seinen metallischen Glanz vollkommen bei. So wie die Verbindung nicht mehr unter dem Einfluss der Säule steht, zersetzt sie sich in Quecksilber, Wasserstoffgas und Ammoniakgas. Man erhält dieses Amalgam auch, wenn man in eine Scheibe von Salzmik (salzsaurem Ammoniak), oder von kohlen-saurem,

schwefelsaurem, phosphorsaurem Ammoniak ein Loch gräbt, das man mit etwas Wasser feucht macht, in dieses Loch eine Quecksilberkugel legt, in welche der negative Draht führt, während der positive Platindraht in das feuchte Ammoniaksalz, der Quecksilberkugel so nahe als möglich, geführt wird. — Ohne Mitwirkung des Quecksilbers erhält man aus dem Ammoniak durch Einwirkung der Elektrizität nur Wasserstoffgas und Stickgas; wenn jedoch der negative Draht nur eine dünne Quecksilberhaut hat, was man dadurch bewirkt, dass man die Spitze desselben in Kaliumamalgam taucht und das lose anhängende Quecksilber abstreift, so setzt sich an diesem das Ammoniumquecksilber ab und wächst zu einer dunklen, bleifarbenen, krystallinischen Verästlung aus, bis es so sehr an Volumen zugenommen hat und so leicht geworden ist, dass es sich vom Drahte losreißt, an die Oberfläche sich erhebt, und nun bald, mit Zurücklassung des Quecksilbers, sich zersetzt. — Am bequemsten stellt man jedoch diese merkwürdige Verbindung ohne Mitwirkung der Elektrizität auf die Weise dar, dass man flüssiges Kaliumamalgam (oder auch Natrium- oder Baryum-Amalgam) in ein Grübchen legt, welches man in ein Ammoniaksalz (Salmiak) gebohrt und mit Wasser befeuchtet hat. — Wenn dieses Ammonium-Amalgam gesättigt ist, d. h. keinen Ueberschuss von Quecksilber enthält (und man erhält es so, wenn es ohne Kalium, durch Einwirkung der Elektrizität dargestellt wird), so ist er bleigrau, krystallinisch, leichter als Wasser, und wird auf der Oberfläche der Flüssigkeit unter Wärmeentwicklung zersetzt; enthält es einen Ueberschuss von Quecksilber, so ist es butterartig, silberweiss, nicht flüssig, formbar, wird unter dem Gefrierpunkt fest und krystallisirt in Würfeln. Vom Alkohol und Aether wird es viel schneller zersetzt als vom Wasser. — Das durch die Einwirkung der Elektrizität erhaltene Ammoniumamalgam zersetzt sich, wie schon bemerkt wurde, sehr

schnell, dagegen erhält sich das mittelst des Kaliumamalgams gewonnene weit länger und lässt sich, selbst bei einer hohen Temperatur, in einem mit Wasserstoffgas gefüllten Gefäße lange aufbewahren, ohne Zweifel deswegen, weil die Gegenwart des Kaliums die Bestandtheile der das Quecksilber amalgamirenden Substanz mehr zusammenhält, denn dieses Amalgam erhält sich so lange, als es noch etwas Kalium enthält.

Im luftleeren Raum zersetzt sich das Ammoniumamalgam in Ammoniakgas und Wasserstoffgas; man erhält dabei nach Davy ungefähr 2 Maasse des ersteren auf 1 Maass des letzteren Gases. 2 M. Ammoniakgas enthalten aber 3 M. Wasserstoffgas und 1 M. Stickgas, mithin würde der mit dem Quecksilber verbundene Körper im Ganzen 4 M. Wasserstoffgas auf 1 M. Stickgas liefern. Hieraus ergeben sich die weiteren oben angeführten Analogien, insofern angenommen wird, dass ein Körper, der mit Quecksilber eine Verbindung von vollkommen metallischem Glanz bildet, die Natur eines Metalls habe, mithin dieser aus 4 M. Wasserstoffgas und 1 M. Stickgas bestehende Körper einem Metall wirklich gleich gesetzt wird.

Man kann sich übrigens von der Natur des Ammoniums und von dem, was bei der Bildung jenes amalgamartigen Körpers vorgeht, eine ganz andere Vorstellung machen, welche die Analogie noch mehr für sich hat, jedoch nicht durch bestimmte Thatsachen unterstützt wird, wie die so eben erwähnte. — Da die übrigen Alkalien, deren Zusammensetzung unbezweifelt ist, wenn sie in Berührung mit Quecksilber der Einwirkung der voltaschen Säule ausgesetzt werden, ganz ähnliche Erscheinungen darbieten, wie das Ammoniak, da sich namentlich das Quecksilber mit dem metallischen Radical derselben amalgamirt, da dieses Amalgam ebenso krystallisirbar ist, wie das Ammoniumamalgam, so spricht die Analogie dafür, dass das Ammoniumamalgam

aus Quecksilber und einem *wirklichen* metallischen Körper zusammengesetzt sey, der dadurch gebildet würde, dass das Ammoniak seinen Sauerstoffgehalt abgeben und sich in Ammonium verwandelt hätte. Von dem Stickstoff würde nemlich angenommen, dass er aus einem brennbaren, bis jetzt noch nicht isolirt dargestellten, Radical, dem *Nitricum*, und aus Sauerstoff bestehe. Das Ammonium wäre dann ein aus zwei brennbaren Elementen, Wasserstoff und Nitricum, zusammengesetztes Metall, das Ammoniak aber aus Wasserstoff, Nitricum und Sauerstoff zusammengesetzt, so dass der Sauerstoff, wie in einer organischen Verbindung, dem Wasserstoff und dem Nitricum zugleich angehörte. Dann würde bei der Bildung des Ammoniumamalgams der Sauerstoff des Stickstoffs am positiven Pol erscheinen, oder er würde dadurch, dass er den Wasserstoff von einem Theil Ammoniak oxydirte, den Stickstoff dieses Theils als Stickgas frei machen, der Wasserstoff und das Nitricum des Ammoniaks aber würden sich, als Ammonium, am negativen Pol mit dem Quecksilber verbinden. Wirklich bemerkt man auch, wenn die Elektrizität auf Ammoniak, das in Berührung mit Quecksilber ist, einwirkt, dass Stickgas am positiven Pol sich entwickelt, während Anfangs am negativen Pol kein Gas erscheint: wirkt aber die Elektrizität auf ein Ammoniaksalz ein, so entwickelt sich am positiven Pol Sauerstoffgas (oder, wenn es salzsaures Ammoniak ist, Chlorgas, indem der Sauerstoff mit dem Wasserstoff der Salzsäure Wasser bildet), am negativen Pol aber kommt fast kein Gas zum Vorschein. Oxydirt sich das Ammonium durch Wasser zu Ammoniak, so verbindet sich der Sauerstoff des Wassers mit Ammonium, d. h. mit Wasserstoff und Nitricum, zu Ammoniak, und der Wasserstoff des Wassers wird frei; daher entwickelt sich Ammoniak und Wasserstoffgas, wenn das Ammoniumamalgam durch Wasser zersetzt wird. Wird aber Ammoniak durch höhere Temperatur, oder durch Elektrizität ohne Mitwirkung von Quecksilber, zersetzt,

so wirft sich aller Sauerstoff desselben ganz allein auf das Nitricum, es bildet sich Stick- und Wasserstoff-Gas.

Diese Hypothese hat zwar die Analogie, nicht aber die Erfahrung für sich, denn bis jetzt ist es noch auf keine Weise gelungen, den Stickstoff in ein brennbares Radical und in Sauerstoff zu zerlegen. Würde sich das Ammoniumamalgam *vollkommen trocken* darstellen lassen, und würde es auch dann im luftleeren Raum in Quecksilber, Ammoniak- und Wasserstoff-Gas sich zersetzen, so wäre dadurch allerdings der Beweis geführt, dass das sogenannte Ammonium aus 4 Maassen Wasserstoffgas und 1 Maass Stickgas bestehe. Da jedoch schon ein sehr geringer Wassergehalt hinreichen müsste, den Wasserstoff sammt dem Nitricum in Ammoniak zu verwandeln, wobei zugleich der Wasserstoff des Wassers als Gas frei würde, so wird die zuletzt angeführte Hypothese durch die Thatsachen *wenigstens nicht widerlegt*.

Wir haben bis jetzt zwei Verbindungs-Verhältnisse des Wasserstoffs und Stickstoffs kennen gelernt: 1) das für sich darstellbare Ammoniak, aus 3 Maassen Wasserstoffgas und 1 Maass Stickgas bestehend; 2) das nur in Verbindung mit Quecksilber darstellbare Ammonium, welches auf 4 Maasse Wasserstoffgas 1 Maass Stickgas enthält. — Ein drittes Verbindungs-Verhältniss findet sich vielleicht in der räthselhaften Substanz, welche bei der Einwirkung von Kalium oder Natrium auf Ammoniakgas gebildet wird. Wenn nemlich z. B. Kalium in Ammoniakgas gebracht wird, welches in einer Retorte über Quecksilber sich befindet, so wird das Gas langsam verschluckt, und das Metall überzieht sich mit einer weissen Rinde. Erhitzt man das Kalium gelinde, so überzieht es sich blau, dann grün, nachher olivengrün, und das Metall schmilzt unter lebhaftem Aufbrausen. Setzt man den Versuch so lange fort, bis alles Metall verschwunden ist, so findet man, dass ein Theil Ammoniakgas verschluckt wurde und dass sich zugleich Wasserstoffgas ent-

wickelt hat. Kalium (oder Natrium), welches mit Wasser 1 Maass Wasserstoffgas entwickeln würde, verschluckt, je nach dem Grad der Hitze, 1 bis beinahe 2 Maasse Ammoniakgas, in höherer Temperatur weniger als in niedrigerer, und scheidet dabei immer 1 Maass Wasserstoffgas aus. Hieraus erhellt, dass der mit Kalium verbundene Körper aus Wasserstoff und Stickstoff besteht, und zwar weniger Wasserstoff im Verhältniss zum Stickstoff enthält, als das Ammoniak. — Die Verbindungen haben eine dunkelolivengrüne Farbe, (daher der Name: olivenfarbene Substanz des Kaliums oder Natriums) keinen metallischen Glanz. Man kann sie entweder als Verbindungen von Kalium oder Natrium mit Ammoniak und Stickstoff, *Azoture ammoniacal de potassium ou de sodium*, betrachten, wofür ihre Entstehungsart spricht, indem ein Theil Ammoniak verschluckt und aus einem andern Theil Wasserstoffgas entwickelt wird, oder als Verbindungen von Metall mit Wasserstoff und Stickstoff (nicht mit Ammoniak), in welchen die relative Menge des Wasserstoffs geringer ist als in dem Ammoniak.

Ich kann die beiden Alkalien, Kali und Natron, nicht verlassen, ohne einer für das gemeine Leben höchst wichtigen Verbindung derselben, nemlich ihrer Verbindung mit Kieselsäure zu Glas, speciellere Erwähnung gethan zu haben.

Verbindung des Kalis und Natrons mit Kieselsäure.

Es würde schon bei der Kieselsäure angeführt, dass wenn diese Säure mit einer grösseren Menge kaustischen oder kohlen-sauren Kalis oder Natrons zusammengeschmolzen wird, unter Austreibung, in ersterem Falle des Hydratwassers, in letzterem der Kohlensäure, eine im Wasser lösliche Masse (Kieselfeuchtigkeit) gebildet wird; das Verhalten dieser Auflösung zu Säuren ist dort ebenfalls erörtert

worden. — Wird dagegen Kieselsäure mit einer viel geringeren Menge von diesen Alkalien zusammengeschmolzen, so erhält man eine im Wasser unlösliche, durchsichtige Verbindung, *Glas*. Mit Kali allein, welches mit Kieselsäure zusammengeschmolzen wird, erhält man aber eine so strengflüssige Masse, dass sie nicht wohl bearbeitet werden kann, und wollte man dieser Strengflüssigkeit durch einen grössern Zusatz von Kali entgegenarbeiten, so würde ein im Wasser zum Theil lösliches, mithin unbrauchbares Glas erhalten werden. Durch Zusatz von Kalk und Alaunerde, wodurch das kieselsaure Kali mit kieselsaurem Kalk und kieselsaurer Alaunerde gemengt wird, verliert das Glas viel von seiner Auflöslichkeit im Wasser und in Säuren. — Natron gibt dagegen mit Kieselsäure ein viel härteres und dauerhafteres Glas, welches der zersetzenden Einwirkung des Wassers und der Säuren besser widersteht als Kaliglas, und leichtflüssiger als dieses ist; mit Natron und Kieselsäure allein lässt sich daher ein gutes Glas darstellen. Uebrigens lässt sich Kaliglas durch Zusatz von Kochsalz theilweise in Natronglas verwandeln, und man bedient sich dieser Methode sehr häufig da, wo das kohlen saure Natron zu theuer zu stehen kommt. Man schmilzt z. B. ein Gemenge von 3 Th. Kieselsäure mit 1 Th. kohlen saurem Kali und $\frac{1}{2}$ Th. Chlornatrium; letzteres wird durch eine entsprechende Menge des sich bildenden kieselsauren Kalis zersetzt, es entsteht kieselsaures Natron und Chlorkalium, das sich als eine besondere geschmolzene Schicht (*Glasgalle*) über dem kieselsauren Kali-Natron ausscheidet. —

Minder wesentliche Substanzen, die ausser der Kieselsäure und dem Alkali bei der Fabrikation des Glases in Betracht kommen, sind: Kalk, Alaunerde, Bleioxyd, Borax, Braunstein, arsenige Säure, Salpeter.

Die *Kieselerde* wird in den meisten Fällen in Form von Sand angewendet. Die reinste Kieselerde sind Feuerstein und Quarz, die man, um sie nach allen Richtungen zu zersprengen
und

und ohne Schwierigkeit mahlen zu können, glühend in Wasser wirft. — Das *Alkali* wird immer in kohlen-saurem Zustand und von sehr verschiedener Reinheit angewendet. Enthält jedoch das kohlen-saure Alkali auch schwefel-saures Alkali, so trägt dieses zur Glasbildung gleichfalls bei, denn die Kieselsäure treibt bei lange anhaltendem Feuer die Schwefel-säure aus und verbindet sich mit dem Alkali des schwefel-sauren Salzes. Man hat daher in neueren Zeiten angefangen, statt des kohlen-sauren Alkalis wasser-freies schwefel-saures Natron (Glaubersalz) zur Glasfabrikation zu verwenden. Die Kieselerde verglast sich jedoch mit dem Natron des Glaubersalzes nur bei einer sehr heftigen und anhaltenden Hitze, leichter geschieht dieses durch Zusatz von Kalk, und noch besser gelingt es durch Zusatz von Kohle, wodurch die Schwefel-säure desoxydirt wird und als Schwefel weggeht, während die Kieselsäure mit dem Natron sich verbindet. Aus einem Gemenge von 1 Th. Quarz, $\frac{1}{2}$ Th. wasser-freiem Glaubersalz, $\frac{1}{2}$ gebranntem Kalk und $\frac{1}{2}$ Kohlenpulver wurde in kurzer Schmelzzeit ein schönes reines Glas erhalten. Der geringste Ueberschuss von Kohle ertheilt jedoch dem Glase eine braune Farbe, die übrigens durch etwas Glaubersalz, das in die fließende Masse eingetragen wird, entfernt werden kann. — *Kalk* wird gewöhnlich als kohlen-saurer Kalk in Form von Kreide verwendet, oder wo diese zu kostspielig ist, irgend ein reiner gebrannter und an der Luft zerfallener Kalk. Durch Kalk wird die Verglasung sehr befördert und an Alkali erspart; man darf jedoch nicht viel zusetzen, weil ein Ueberschuss von Kalk ein nach dem Erkalten undurchsichtiges, milchiges, von Säuren zu leicht angreifbares Glas gibt. — *Alaunerde* wird nie als solche der Glasmasse zugesetzt: sie findet sich theils in dem unreinen Alkali, theils wird bisweilen statt des Sandes, Feldspath, der ungefähr 18 Proc. Alaunerde enthält, angewendet. — *Bleioxyd* wird sehr häufig bei der Glasfabrikation, theils als Bleiglätte, theils als Mennige (Superoxyd) angewendet. Es ist nicht nur eines der kräftigsten Flussmittel, sondern ertheilt auch dem Glas besondere, sehr wichtige Eigenschaften: das Glas wird durch Bleioxyd dichter, bekommt einen viel feurigeren Glanz, zerstreut die Lichtstrahlen ungleich stärker, widersteht besser dem Wechsel der Temperatur, behält in der Rothglühhitze mehr

Zähigkeit, lässt sich daher besser bearbeiten, dagegen wird es so weich, dass es durch jeden harten Körper beschädigt wird, auch wird es äusserst leichtflüssig. Man wendet das Bleioxyd vorzüglich zur Darstellung des sogenannten Flintglases an, aus welchem die meisten Luxusartikel gemacht werden und welches die Verfertigung achromatischer Fernröhren möglich macht. Das Flintglas unterscheidet sich nemlich in Absicht auf Brechung der Lichtstrahlen wenig von gewöhnlichem Glas, zerstreut sie aber in einem viel höheren Grad, d. h. bei dem Flintglas ist die Brechung der mittlern Strahlen sehr wenig stärker als bei dem gewöhnlichen Glas, dagegen bricht ersteres die äussersten Strahlen, welche bei der Zersetzung des Lichts entstehen, in einem viel stärkeren Verhältniss als letzteres. Wenn daher Objectivgläser aus beiderlei Glasarten zusammengesetzt werden, so kann man Fernröhren erhalten, welche das Licht ohne Farben brechen. Damit die beiden Gläser das Licht nach entgegengesetzten Seiten zerstreuen, und so die Wirkung der Farbenzerstreuung aufgehoben werde, muss das eine ein erhabenes, das andere ein Hohlglas seyn, und da die Strahlen sich in einem Punkt der Axe vereinigen sollen, muss das erhabene die stärkste Brechung verursachen und daher aus derjenigen Glasart verfertigt werden, welche, wie das gewöhnliche bleifreie Glas (Kronglas), bei stärkerer Brechung dennoch nur eine gleich grosse Farbenzerstreuung gibt, da die Farbenzerstreuungen, welche einander aufheben sollen, gleich gross seyn müssen; das Hohlglas dagegen muss von Flintglas seyn. — *Borax* (borsaures Natron) ist eines der kräftigsten Flussmittel, wird aber wegen seines hohen Preises nur zur Bereitung des feinsten Spiegelglases angewendet; die Glasmasse wird dadurch dünnflüssig und blasenfrei. — *Braunstein* (Mangansuperoxyd) wird sehr allgemein; jedoch immer nur in sehr geringer Menge bei der Glasfabrikation angewendet. Seine Wirkung besteht 1) darin, die kohlige, das Glas schmutzig färbende Materie zu zerstören, indem er diese in kohlensaures Gas verwandelt und selbst zu Manganoxydul reducirt wird, welches die Glasmasse nicht färbt; 2) darin, das Eisenoxydul, welches gewöhnlich in den zur Bereitung des Glases gebrauchten Materialien enthalten ist, und welches schon in geringer Menge die Glasmasse grün, in grös-

serer sogar schwarz färbt, durch das Mangansuperoxyd in Eisenoxyd zu verwandeln, welches der Glasmasse eine viel schwächere gelbe Färbung mittheilt; während das Superoxyd selbst zu nicht färbendem Oxydul reducirt wird. Wird jedoch das Superoxyd in grösserer Menge zugesetzt, als erfordert wird, um eine der beiden angeführten Wirkungen hervorzubringen, so färbt sich die Glasmasse purpurroth; weil das Superoxyd durch blosser Hitze nur zu Oxyd, nicht zu Oxydul reducirt wird. Diese Farbe kann durch Zusatz von Kohle, welche das Oxyd zu nicht färbendem Oxydul reducirt, wieder zerstört werden. — *Weisser Arsenik* (arsenige Säure) zerstört, wie der Braunstein, die kohlige Materie, die auf irgend eine Weise, z. B. durch unvollkommenes Calciniren des Alkalis in die Glasmasse gekommen seyn konnte; es wird Kohlensäure und sich verflüchtigendes metallisches Arsenik gebildet. Ausserdem ist der Arsenik ein wohlfeiles und kräftiges Flussmittel und wird daher sehr häufig auch gleich anfangs den Materialien zugesetzt, welche zu Glas verschmolzen werden. Da er jedoch als weisser Arsenik (arsenige Säure) sehr flüchtig ist, so wird gewöhnlich Salpeter zugesetzt, um ihn in arseniksaures Kali zu verwandeln. Durch einen bedeutenden Arsenikgehalt bekommt übrigens das Glas eine Neigung zum Feuchtwerden, es wird weich und zersetzt sich. Nie sollte Arsenik einer Glasmasse, welche zu Trinkgefässen u. s. f. verblasen wird, zugesetzt werden. — *Salpeter* wird, wie Braunstein und Arsenik, zur Zerstörung des Kohlenstoffs; ferner bisweilen zu dem Zwecke zugesetzt, um Metalloxyde, durch welche man das Glas färben will (z. B. Manganoxyd), auf der gehörigen Oxydationsstufe zu erhalten, weil diese so leicht durch beigemengte kohlige Materie entweder reducirt, oder doch auf eine niederere Oxydationsstufe gebracht werden.

Der Sand, das Alkali und die übrigen Materialien (Glassatz) müssen vor Allem auf das Genaueste gemengt, und bevor sie in die Glashäfen kommen; längere oder kürzere Zeit calcinirt (gefrittet), d. h. einer schwächeren Glühhitze ausgesetzt werden, welche die Masse nur in einen halbverglasteten Zustand versetzt. Durch dieses Fritten wird 1) alle Feuchtigkeit verjagt; durch welche die Glashäfen leicht Schaden leiden könnten; 2) ein Theil der Kohlensäure aus dem kohlsauren Alkali und Kalk

ausgetrieben, wodurch ein zu starkes Aufblähen in den Glashäfen vermieden wird; 3) eine anfangende Verbindung zwischen den Bestandtheilen des Glases bewirkt. Dieser letztere Umstand ist von grosser Bedeutung; denn würde man die rohen Materialien unmittelbar der heftigen Hitze der Glashäfen aussetzen, so würde das Alkali sogleich in einen sehr dünnflüssigen Fluss kommen und gleichsam in einem freien Zustand sich befinden, während die gröberen Theile des Sandes und die schwereren Oxyde auf den Boden sich setzen würden; die Glashäfen würden durch das Alkali nicht nur viel stärker angegriffen werden, sondern ein grosser Theil desselben würde sich nutzlos verflüchtigen. — Die gefrittete Masse wird nun in den in dem Glasofen befindlichen Glashäfen in vollen Fluss gebracht. Die nach oben sich erhebende Glasgalle, d. h. die Salze, welche bei der Glasbildung nicht zersetzt worden sind und sich mit der Glasmasse nicht verbunden haben, wird gewöhnlich abgeschäumt, ungeachtet sie durch eine lange anhaltende Hitze gänzlich verflüchtigt werden könnte, denn die schwefelsauren Salze würden allmählig zersetzt, das Chlorkalium oder Chlornatrium aber verflüchtigt werden. Wird die Glasgalle nicht auf das sorgfältigste entfernt, so erhält man ein blasiges, trübes Glas. — Die vollkommen geschmolzene, dünnflüssige Glasmasse lässt man bis auf eine starke Rothglühhitze sich abkühlen, worauf sie verblasen wird. Die Glashäfen müssen aus einem sehr feuerfesten und reinem Thon gefertigt seyn; der Glasofen ist ein Windofen, der mit flammenden Brennmaterialien (Holz oder Steinkohle) erhitzt wird. Alle Artikel, selbst das gemeine Fensterglas (nur allein die grösseren Spiegel werden *gegossen*) werden aus einer durch Blasen gebildeten hohlen Kugel geformt, wozu man sich einer einfachen hohlen eisernen Röhre bedient, mit der eine hinreichende Menge von geschmolzenem Glas, welches an der Röhre hängen bleibt, aus dem Glashafen heraus genommen wird u. s. f.

Die fertige Waare muss *verköhlt*, d. h. ganz allmählig abgekühlt werden. Alle Glasartikel, mit Ausnahme der ganz dünnen und überall gleichförmig dicken, müssen dieser Operation unterworfen werden, weil sie sonst bei dem geringsten Temperaturwechsel, beim schwächsten Ritzen, und selbst oft ohne eine wahrnehmbare äussere Ursache springen würden. Man erhitzt

sie daher in dem sogenannten Kühlofen, jedoch nicht bis zum Erweichen des Glases, und bringt die Waare allmählig von heiseren Stellen an kühlere, bis sie kalt genug ist, um herausgenommen werden zu können. Ein schlecht verkühltes und deswegen zu verschiedenen Zwecken unbrauchbares Glas kann dadurch ganz brauchbar gemacht werden, dass man es in Wasser legt, und das Wasser allmählig bis zum Sieden erhitzt, hierauf das Glas mit dem Wasser so langsam als möglich erkalten lässt. — Die Sprödigkeit des nicht verkühlten Glases sieht man am auffallendsten an den *Bologneser Phiolen* und den *Ruperts Tropfen*. Erstere sind kleine Flaschen, die am Boden viel dicker als oben sind. Man kann mit einem starken Hammer auf diesen Boden schlagen, ohne dass die Flasche zerbricht; lässt man aber einen scharfen Körper, z. B. einen Splitter eines Feuersteins, in die Flasche fallen, so springt der Boden entweder sogleich, oder nach einiger Zeit, gerade über seinem dicksten Theil ab und fällt weg. Der Rupertstropfen wird aus einem massiven Klümpchen von grünem Bouteillenglas gemacht, welches man rothglühend in Wasser wirft, er stellt daher einen abgerundeten Klumpen dar, der sich in einen beinahe haardünnen Schwanz endigt. Dieser massive Klumpen erträgt an seinem dicken, abgerundeten Ende sehr starke Schläge, ohne Schaden zu leiden; bricht man aber den kleinsten Theil des Schwanzes ab, so zerberstet das Ganze mit einem Knall, und zerfällt zu einem sandigen Pulver, so dass die Hand, welche den Tropfen fasst, wegen der Kleinheit der Glasfragmente nicht im geringsten beschädigt wird. Diese Sprödigkeit verliert sich gänzlich, wenn man die Bologneser Flasche von neuem erhitzt und langsam abkühlt, oder den Rupertstropfen so stark rothglüht, dass er weich wird, und dann von selbst erkalten lässt. — Eine merkwürdige Veränderung erleidet die Textur des Glases, und zwar vorzugsweise die des grünen Bouteillenglases, welches blos aus Sand, Kalk und Asche bereitet wird, wenn man es längere Zeit einer mässigen Rothglühhitze, oder auch einer noch höheren Temperatur, die jedoch unter dem Schmelzpunkt des Glases liegen muss, aussetzt. Um diese Veränderung hervorzubringen, umgibt man das Glas in einem Tiegel von allen Seiten mit Sand, oder Gyps, oder gebranntem Qua-

chen u. s. f., welche Körper übrigens bloß dazu dienen, das Glas während des Processes zu unterstützen, und zu bewirken, dass es seine Form nicht verliere, denn die Veränderung erfolgt auch, wenn ein Stück Glas, ohne mit einem fremden Körper umgeben zu seyn, in einem Tiegel befestigt wird. Das Glas wird mehrere Stunden glühend erhalten, jedoch so, dass es nicht schmilzt; die veränderte Textur zeigt sich zuerst an jeder Oberfläche und schreitet von da gegen die Mitte vor. Zuerst wird das Glas an seiner Oberfläche bläulich und verliert an Durchsichtigkeit, hierauf wird es allmählig weiss und undurchsichtig, sein Bruch ist nicht mehr glasartig, sondern faserig, mit nahe einander gleichlaufenden Fasern. Allmählig wird es durch und durch undurchsichtig und faserig, von trübweisser Farbe; die Fasern nehmen von den Seiten gegen die Mitte zu eine regelmässige Lage gegen einander an; da, wo die Fasern von beiden Seiten zusammentreffen, bildet sich eine Art von Theilungs-Ebene. Ein länger anhaltendes Feuer bringt eine weitere Textur-Veränderung hervor; die Fasern werden an ihren äussern Enden in Körner getheilt, welche Veränderung allmählig ihrer ganzen Länge nach statt findet; die ganze Masse tritt von dem *faserigen* Zustand in den *körnigen* über, wie gewöhnliches Porzellan. Man hat daher dem so veränderten Glas den Namen *Reaumursches Porzellan* gegeben. Bei noch weiterer Einwirkung der Hitze werden die Anfangs feinen und glänzenden Körner grösser und matter, von einem compacten Zustand gehen sie in einen porösen über und verwandeln sich zuletzt in eine zerreibliche, einer schwach zusammenhängenden Masse von weissem Sand ähnliche Masse, welche sich von dem Sand, in welchem sie eingebettet war, kaum unterscheiden lässt. Ein so verändertes Glas ist, so lange es in dem faserigen Zustand sich befindet, bedeutend härter, so dass es mit Stahl Funken gibt, was grünes Bouteillenglas nicht leicht thut, dass es gewöhnliches Glas leicht schneidet und kaum von der Feile angegriffen wird. Auch widersteht es dem Wechsel der Temperatur weit besser, springt nicht, wenn man es von eiskaltem in siedend heisses Wasser bringt, wird von den schärfsten Flüssigkeiten nicht angegriffen. Bei einer noch höheren Temperatur schmilzt das so veränderte Glas, jedoch schwieriger als gewöhn-

liches Glas. — Diese Texturveränderung hat bloß darin ihren Grund, dass das Glas von einem nicht-krystallinischen in einen krystallinischen Zustand übergeht, denn es nimmt weder an Gewicht zu noch ab.

Das weisse undurchsichtige Glas wird aus einem gewöhnlichen Glas dargestellt, das entweder durch Zinnoxid oder durch gebrannte Knochen (phosphorsauren Kalk) undurchsichtig gemacht wird. Im ersten Fall wird es *Email*, im zweiten *Beinglas*, *Milchglas* genannt.

Noch muss ich hier des sogenannten *Wasserglases* erwähnen, das zwischen eigentlichem Glas und Kieselfeuchtigkeit in der Mitte steht, mehr Alkali als ersteres, weniger als letzteres enthält. Dieses Wasserglas lässt sich sowohl aus Kali als aus Natron, welche mit Kieselsäure verbunden werden, darstellen. 15 Th. feines Quarzpulver werden mit 10 Th. kohlensaurem Kali und 1 Th. Kohle geglüht, welche letztere dadurch, dass sie sich mit der Kohlensäure des Salzes zu Kohlenoxydgas verbindet, die Austreibung dieser Säure durch Kieselerde erleichtert. Die erhaltene blasige, harte, von überschüssiger Kohle grauschwarze Glasmasse wird gepulvert, mit 5 Th. Wasser gekocht, worin sie sich langsam, doch innerhalb 4 Stunden fast vollständig löst, wenn das Glaspulver nach und nach in das zuvor ins Sieden gebrachte Wasser eingetragen und beständig umgerührt wird. Fängt die Flüssigkeit an concentrirt zu werden, so bekommt sie auf ihrer Oberfläche eine Haut, die sich beim Umrühren wieder löst. Im concentrirten Zustand hat die Flüssigkeit die Consistenz eines dünnen Syrups, ist klebrig, etwas trübe, von 1.24 bis 1.25 specif. Gew. und erhält sich, ohne von der Luft zersetzt zu werden, in bedeckten Gefässen, wird aber in verdünnterem Zustand von der Kohlensäure der Luft zersetzt. Bei stärkerem Abdampfen wird sie zähe und lässt sich, gleich geschmolzenem Glase, in Fäden ziehen. Wird sie bei gelinder Wärme völlig eingetrocknet, so bleibt eine farblose, durchsichtige, spröde Masse, von muschligem, glasglänzendem Bruch, die nur weicher als Glas ist, schwach alkalisch schmeckt und alkalisch reagirt, von der Kohlensäure der Luft aber nicht zersetzt wird. In kaltem Wasser löst sich diese Masse äusserst langsam, leicht in kochendem; die wässrige Lösung wird durch Al-

Kohol niedergeschlagen. Hat man sich daher eines unreinen Kalis zur Darstellung dieses Wasserglases bedient, so kann man dadurch, dass man das Glas in Wasser löst und wenig Alkohol zusetzt, welcher das Wasserglas, nicht aber die fremden Salze fällt, das Wasserglas rein erhalten. — Man hat die Auflösung dieses Wasserglases als ein Mittel vorgeschlagen, um Holz, Tapeten, Zeuge, welche damit überstrichen werden, schwer entzündlich und unvermögend zu machen, die Verbrennung weiter fortzupflanzen, was besonders bei Theater-Decorationen von Wichtigkeit ist.

Von dem Kalk.

Nächst dem Kali und Natron ist der *Kalk*, den einige Chemiker zu den alkalischen Erden zählen und *Kalkerde* nennen, das wichtigste der Alkalien. Das Calcium kommt wegen seiner grossen Verwandtschaft zum Sauerstoff, Chlor u. s. f. nie isolirt in der Natur vor, dagegen findet sich das Calciumoxyd (*Kalk*), zwar, wegen seiner grossen Verwandtschaft zu Säuren, ebenfalls nie isolirt, aber in Verbindung mit verschiedenen Säuren in ungeheurer Menge in der Natur, namentlich in Verbindung mit Kohlensäure, Schwefelsäure und Phosphorsäure. Auch als kieselsaures Salz kommt der Kalk theils für sich, theils mit andern kieselsauren Salzen verbunden, in einer Menge von Mineralien vor. Ziemlich häufig kommt auch das Calcium als Fluorcalcium (*Flussspath*) und als Chlorcalcium vor.

Der kohlensaure Kalk ist zur Darstellung des reinen Kalks mehr als andere Verbindungen dieses Alkalis geeignet; er ist das bei weitem am meisten verbreitete Kalksalz und findet sich in ungeheurer Menge in der unorganischen und auch in sehr grosser Menge in der organischen Natur. Er kommt in allen Gebirgsformationen, von den Urgebirgen bis auf die jüngsten Gebilde herab, als Kalkspath, dichter Kalkstein, Marmor, Kreide, Kalktuff vor; ungeheure Ge-

birgsmassen bestehen ausschliessend aus kohlen-saurem Kalk; fast in allen Quellwassern findet sich kohlen-saurer Kalk in Kohlensäure gelöst: solche Wasser trüben sich daher beim Sieden, indem die Kohlensäure, welche die Auflösung des für sich im Wasser unlöslichen kohlen-sauren Kalks bewirkte, gasförmig entweicht. Der kohlen-saure Kalk macht den Hauptbestandtheil der Gehäuse der Würmer aus, so z. B. der Madreporen, Korallen, Perlen, Austerschaalen und anderer Schneckenschaalen, des *Os sepiae* u. s. f., ferner der Eierschaalen, auch findet er sich in den Knochen (neben phosphorsaurem Kalk) u. s. f.

Die Darstellung eines *reinen* Kalks ist äusserst einfach, da der kohlen-saure Kalk schon beim blossen Glühen die Kohlensäure verliert. Will man ganz reinen Kalk erhalten, so brennt man einen ganz reinen kohlen-sauren Kalk (am besten Stücke von Carrara Marmor, die man sich von Bildhauern verschaffen kann) zwischen glühenden Kohlen. Die graue Rinde von Asche u. s. f. kratzt man ab, und bricht jedes Stück in zwei, um zu untersuchen, ob es durch und durch gebrannt ist. — Bringt man, um die Verunreinigung auf der Oberfläche zu vermeiden, den kohlen-sauren Kalk in einen bedeckten Platintiegel, so entweicht die Kohlensäure nur äusserst schwierig, weil, sobald eine Portion derselben durch die Hitze ausgetrieben ist, diese der weiteren Entwicklung der Säure ein Hinderniss in den Weg legt, indem die Kohlensäure, wie dieses bei allen übrigen Gasarten der Fall ist, in ihrer eigenen Atmosphäre nicht verdampfen kann; jede andere Gasart ist aber wie ein lufteleerer Raum für die Kohlensäure zu betrachten, in welchem sie ungehindert verdampft. Daher brennt sich der kohlen-saure Kalk in offenem Feuer, wo die Kohlensäure entweichen kann, schnell kaustisch; daher brennt er sich auch schnell kaustisch, wenn man durch denselben, während er glüht, eine andere Gasart durchtreibt. Am bequemsten sind hierzu Wasserdämpfe, und man kann sich mit grossem Vortheil des Wassers bedienen, um auch in einem verschlossenen Gefäss den Kalk kaustisch zu brennen. Zu dem Ende glüht man in einem

verschlossenen Platintiegel kohlen-sauren Kalk, setzt nachher wenig Wasser zu, womit sich die geringe Menge des gebildeten kaustischen Kalks zu einem Hydrat verbindet, und glüht nun von neuem. Das Wasser des Kalkhydrats verdampft leicht (wohl auch aus dem Grunde, weil das specif. Gewicht der Wasserdämpfe viel geringer ist, als das der atmosphärischen Luft), und mit den Wasserdämpfen entweicht nun auch die Kohlensäure des unzerstet gebliebenen kohlen-sauren Kalkes viel leichter. — Der gebrannte Kalk muss in einer gut verkorkten Glasflasche aufbewahrt werden. Im Grossen verbindet man entweder das Kalkbrennen mit der Ziegelbrennerei, oder man brennt den Kalk in eigenen Oefen.

Der reine Kalk ist weiss, leicht zu pulvern. Er scheint zwar in ganzen Stücken wegen seiner durch den Verlust von Kohlensäure bewirkten Porosität sehr leicht zu seyn, ist aber in der That sogar schwerer als kohlen-saurer Kalk, denn sein specif. Gew. ist = 3,08. Durch die gewöhnlichen Mittel lässt sich der reine Kalk nicht schmelzen, wird aber durch Sauerstoffgas auf Kohle u. s. f. zum Schmelzen gebracht, wobei er jedoch gewöhnlich nur an den Kanten, unter Verbreitung des schönsten Lichtes und ohne zu verdampfen, schmilzt.

Mit Wasser verbindet sich der Kalk zu einem Hydrat. Bei dieser Verbindung entwickelt sich eine so bedeutende Hitze, dass selbst Schiesspulver entzündet werden kann, das man auf den Kalk streut, nachdem man denselben so lange in Wasser getaucht hat, bis er sich erwärmt, und nachdem die Entwicklung von Wasserdämpfen aufgehört hat. Selbst mit Eis erhitzt sich der Kalk bis zu 100°. Die dabei sich entwickelnden Wasserdämpfe reissen eine bedeutende Menge von Kalk mit sich fort, daher der laugenartige Geruch. Der mit Wasser zu einem trockenen Hydrat verbundene Kalk wird *gelöschter Kalk*, der wasserfreie Kalk aber *ungelöschter Kalk*, *lebendiger Kalk* genannt. — Man löscht den gebrannten Kalk entweder auf die Weise, dass man ihn

in einem Korb einige Zeit in Wasser taucht und ihn herauszieht, so bald er anfängt, sich zu erwärmen, oder dadurch, dass man ihn allmählig, mit kleinen Portionen Wasser auf einmal, befeuchtet. Anfangs wird das Wasser augenblicklich verschluckt, später weniger schnell; bald erhitzt sich der Kalk, es entwickeln sich Wasserdämpfe, er bekommt Risse, sein Volumen vergrößert sich bedeutend; er zertheilt sich und verwandelt sich in Pulver. Wenn man auf einmal viel Wasser zugießt, so erhält man den gelöschten Kalk nicht in einem so fein zertheilten Zustand, weil sich die Masse in diesem Fall nicht merkbar erhitzt, mithin keine Wasserdämpfe sich entwickeln, deren Entwicklung offenbar zur feinen Zertheilung des Kalks wesentlich, übrigens auf eine rein mechanische Weise, beiträgt. — Auch an der Luft zerfällt der gebrannte Kalk allmählig, indem er Feuchtigkeit und Kohlensäure anzieht. Die Kohlensäure der Luft zersetzt nach und nach das anfangs gebildete Kalkhydrat, und zuletzt bleibt blosser kohlensaurer Kalk. Das so erhaltene Kalkpulver wird *zerfallener Kalk* genannt; es ist ein Gemeng von Kalkhydrat und kohlensaurem Kalk, welches von letzterem um so mehr enthält, je länger der Kalk an der Luft gelegen hatte. Das Kalkhydrat lässt sich auch in regelmässigen 6 seitigen, gerade abgestumpften Säulen krystallisirt erhalten, wenn man ein Gefäss mit Kalkwasser und ein anderes mit Vitriolöl unter eine unten zu verschliessende Glocke bringt, um das Eindringen der Kohlensäure der Luft zu verhindern, und das Vitriolöl erneuert, so bald es mit Wasser überladen ist; das von dem Kalkwasser weg-dampfende Wasser wird von dem Vitriolöl aufgenommen. Dieses krystallisirte Kalkhydrat enthält nicht mehr Wasser, als das nicht krystallisirte Hydrat, und der Kalk unterscheidet sich in dieser Beziehung von Kali, Natron, Baryt, Strontian, welche sämmtlich in ihrem krystallisirten Zustand neben Hydratwasser eine besondere Portion Krystallwasser enthalten. Auch dadurch, dass das Kalkhydrat in schwacher Glühhitze das Wasser verliert, unterscheidet es sich

wesentlich von den Hydraten des Kalis, Natrons, Baryts, Strontians, welche das Hydratwasser in der Glühhitze nicht fahren lassen.

Der Kalk ist im Wasser in geringer Menge auflöslich und zwar in kaltem mehr als in heissem: eiskaltes Wasser löst nahe doppelt so viel Kalk auf als siedendes. Das bei 0° gesättigte Kalkwasser setzt daher, wenn es in einer Retorte zum Sieden gebracht wird, viel Kalkhydrat in kleinen undeutlichen Krystallen ab. — Die Auflösung des Kalkhydrats in Wasser, *Kalkwasser*, *aqua calcis vivae*, ist eine farblose, schwach alkalisch und herb schmeckende Flüssigkeit, die sich an der Luft mit einer Rinde von kohlensaurem Kalk bedeckt, welche zu Boden fällt, worauf eine neue sich bildet u. s. f., bis endlich reines Wasser bleibt. *Kalkmilch* nennt man ein dünnflüssiges, *Kalkbrei* ein dickflüssiges Gemeng von ungelöstem Kalkhydrat mit Kalkwasser; wegen der geringen Löslichkeit des Kalkhydrats in Wasser wendet man den Kalk häufig in einer solchen Form an.

Es ereignet sich bisweilen, dass sich der gebrannte Kalk nicht mit Wasser löscht und im Wasser unauf löslich ist. Dieser Fall kann bloß dann vorkommen, wenn der kohlensaure Kalk fremde Beimengungen enthielt und einer zu hohen Temperatur ausgesetzt worden war; dann sintert der Kalk zusammen, verbindet sich innig mit den Substanzen, und ist desswegen nicht mehr fähig, mit Wasser eine chemische Verbindung einzugehen und sich mit demselben zu erwärmen; man sagt daher: der Kalk sey *totdgebrannt*. Der rohe Kalk ist daher zum Brennen um so tauglicher, je reiner er ist, was man daran erkennt, dass er, in verdünnter Salpetersäure gelöst, nichts oder sehr wenig unauflöslich zurückläßt; ein guter Kalk erträgt für sich die stärkste Weissglühhitze, ohne sich tot zu brennen.

Die Anwendungen, welche man von dem Kalk macht, sind äusserst mannigfaltig: ich führe hier nur die wichtig-

wichtigsten an. — Die grösste Menge Kalk wird zur Bereitung des Mörtels verwendet, den man theils zu Bauten in der Luft, (*Luftmörtel*), theils zu Bauten unter Wasser (*Wassermörtel*, *hydraulischer Mörtel*) gebraucht. —

Die Natur des Kalks, welcher zur Darstellung des *Luftmörtels* brauchbar ist, ist von der Natur desjenigen sehr wesentlich verschieden, welcher hydraulischen Mörtel gibt. Der Luftmörtel wird bekanntlich aus gelöschtem Kalk, den man mit quarzigem Sand und Wasser durcharbeitet, dargestellt. Man bedient sich desselben, um die verschiedenen Steine gewöhnlicher Gebäude mit einander so zu verbinden, dass sie mittelst des Mörtels eine fest zusammenhängende Masse bilden. Zu dem Ende wird die Oberfläche der Steine nass gemacht, damit sie nicht zu schnell die Feuchtigkeit des Mörtels anschlucke, und von diesem wird ein Ueberschuss zwischen die zu verbindenden Steine gebracht, um alle Zwischenräume gehörig auszufüllen; dieser Ueberschuss wird dadurch, dass man die Steine gegen einander drückt, wieder entfernt. — Die Wirkungsart des Mörtels ist folgende. Das in ihm enthaltene Wasser sättigt sich mit Kalk; dieser wird durch die Kohlensäure der Luft als kohlensaurer Kalk, in Form von Häuten, auf den Sand und die Steine niedergeschlagen; das Wasser sättigt sich von neuem mit Kalk u. s. f. Der so niedergeschlagene kohlensaure Kalk bildet mit dem Sand und den Steinen vermöge einer sehr innigen Adhäsion eine fest zusammenhängende Masse. Der Kalk des Mörtels verwandelt sich auf diese Weise allmählig in kohlensauren Kalk, der aber keine pulverförmige, sondern vielmehr eine blättrige, vielleicht zum Theil sogar krystallinische Beschaffenheit hat; nie wird aber, selbst nach Jahrhunderten nicht, der ganze Kalkgehalt des Mörtels in kohlensauren Kalk verwandelt, weil die gebildete Kruste von kohlensaurem Kalk dem Eindringen der Kohlensäure ein Hinderniss in den Weg legt. Ein scharfer Grubensand gibt, wie sich im Voraus erwarten lässt, einen besseren Mörtel, als abgerundeter Flusssand. —

Hydraulischer Kalk wird ein gebrannter Kalk genannt, welcher der Wirkung des Wassers widersteht, mit Wasser wenig Wärme entwickelt, welcher ferner, indem er Wasser ab-

sorbirt, sein Volumen nicht bedeutend vergrößert und einen kurzen Teig gibt, der nach einigen Tagen unter Wasser erhärtet. Ein solcher hydraulischer Kalk ist daher selbst schon ein Mörtel. Diese Eigenschaften, welche der reine Kalk nicht besitzt; der sich vielmehr ganz im Wasser lösen würde, sind durch einen Thon- oder vielmehr Kieselerde-Gehalt des Kalks bedingt. Enthält ein Kalk ungefähr 10 proc. Thon (Kieselsäure mit Thonerde theils chemisch verbunden, theils vielleicht nur gemengt), so ist er in mittlerem Grade hydraulisch; enthält er dagegen 20 – 30 proc. Thon, so bemerkt man an demselben die hydraulischen Eigenschaften auf eine ganz ausgezeichnete Weise. Es ist durch directe Versuche erwiesen, dass kein Gemenge, in welchem nicht Kieselsäure einen Bestandtheil ausmacht, hydraulische Eigenschaften erhält, dass aber ein Gehalt von Alaunerde und noch mehr von Bittererde die hydraulischen Eigenschaften erhöht; während Eisen- und Mangan-Oxyd, welche man früher als die Ursache der hydraulischen Eigenschaften des Kalks betrachtet hatte, nichts zum Festwerden des Kalks beitragen. Kieselsäure allein kann übrigens einen ausgezeichnet hydraulischen Kalk liefern (Kalk von Sénonches in Frankreich, der nichts anders als kieselsaurer Kalk mit Ueberschuss an Kalk ist); Bittererde allein aber, oder mit Eisen- und Mangan-Oxyd gemengt, gibt bloß einen mageren Kalk, ohne demselben hydraulische Eigenschaften mitzutheilen. *Mager* wird ein Kalk genannt, mit welchem sich eine geringere, *fett* ein solcher, mit welchem sich eine grössere Menge von Sand incorporiren lässt. Man hat in neueren Zeiten die hydraulischen Kalke künstlich dargestellt, indem man ein sehr inniges Gemenge aus reinem kohlen-saurem Kalk und der gehörigen Menge von Thon mit Wasser zu Kugeln formte, und diese in Kalköfen brannte. Würde dabei die Hitze zu sehr erhöht werden, so würde der Kalk sich todt brennen und unbrauchbar werden. — Ein hydraulischer Kalk ist also wesentlich entweder als kieselsaurer Kalk, oder als kieselsaurer Kalk und kieselsaure Alaunerde, oder als kieselsaurer Kalk und kieselsaure Bittererde, immer mit grossem Ueberschuss von Kalk verbunden, zu betrachten. Diese kieselsauren Verbindungen scheinen dadurch, dass sie mit Wasser zu wasserhaltigen Zusammensetzungen sich verbinden, unter Wasser zu erhärten.

Ein solcher im Wasser erhärteter Kalk scheint daher eine Verbindung von wasserhaltigem kieselurem Kalk (häufig neben wasserhaltiger kieselurem Alaun- und Bitter-Erde) mit Kalkhydrat zu seyn, welches letztere wahrscheinlich durch die im Wasser gelöste Kohlensäure allmählig in kohlensuren Kalk sich verwandelt. Der kieselure Kalk, der einzige ganz wesentliche Bestandtheil des hydraulischen Kalks, kann auch, wie wir bald sehen werden, auf *nassem* Wege hervorgebracht werden. Die Römer bauten bekanntlich in der Bay von Bajä sehr viel unter Wasser; was ihnen durch die Entdeckung der *Pozzolana* möglich wurde. Die *Pozzolana* ist eine lockere, fast zerreibliche Masse von schmutziger, gelblicher, aschgrauer, bräunlicher oder röthlicher Farbe, ein vulkanischer Tuff, der durch Wasser fortgeschlämmt wurde, und sich aus diesem wieder abgesetzt hat. Glücklicherweise fand sich dieser Tuff gerade in der Nähe von Bajä bei der Stadt Puteoli; man nannte ihn daher *pulvis puteolanus*. Die *Pozzolana*, welche nichts anders ist, als ein durch vulkanisches Feuer erhärteter eisenschüssiger Thon, und welche sich in der Nähe des Vesuvs, so wie in der vulkanischen Umgegend von Rom findet, hat die Eigenschaft, sogar mit fettem (reinem) Kalk unter Wasser zu erhärten. Man hat später gefunden, dass andere vulkanische Steinarten, wie Trass, Basalt u. s. f., der *Pozzolana* ähnlich wirken. Endlich hat man sogar gefunden, dass Sandarten, die eine bedeutende Menge von Thon (30 und mehr proc.) enthalten, mit fettem Kalk gemengt, unter Wasser erhärten, wobei jedoch ein mässiges Calciniren die Wirkung verstärkt. Die Wirkung aller dieser Substanzen scheint hauptsächlich darauf zu beruhen, dass sich ein Theil Kieselerde derselben mit Kalk zu wasserhaltigem kieselurem Kalk verbindet, denn alle besitzen die Eigenschaft in einem mehr oder weniger ausgezeichneten Grad, dem Kalkwasser, mit welchem sie in Berührung gebracht werden, den Kalk zu entziehen. Man hat demnach gar nicht nöthig, das Gemenge von Kalk und Thon zusammen zu glühen, sondern kann einen solchen thonhaltigen Sand, mit Kalk gemengt, ohne weitere Vorbereitung, als Wassernörtel gebrauchen. In den *Pozzolana*, dem Trass, Basalt u. s. f. findet sich ein grosser Theil der Kieselerde in einer loseren Verbindung, da diese Körper mit

Säuren gelatiniren, und sie möchte daher in diesem Zustand geneigter seyn, mit Kalk Verbindungen einzugehen. Uebrigens hat man in Beziehung auf den Wassermörtel Erfahrungen gemacht, die, wenn sie genau sind, bis jetzt auf keine Weise erklärt werden können, namentlich, dass ein an freier Luft gebrannter Thon weit kräftiger wirkt, als ein in verschlossenen Gefäßen gleich stark gebrannter. Dieser in technischer Beziehung so höchst wichtige Gegenstand verdient daher immer noch mehr durch Versuche aufgeklärt zu werden.

Der merkwürdigste hydraulische Kalk ist der in neueren Zeiten unter dem Namen: *römisches Cement* bekannt gewordene, dessen Eigenschaften man nur anzugeben braucht, um den außerordentlichen Nutzen zu erkennen, den er beim Bauen unter Wasser gewährt. Dieses Cement erhärtet in weniger als $\frac{1}{2}$ Stunde, und zwar sowohl in der Luft, als mitten im Wasser, wenn man es zuvor mit Wasser zu einem etwas consistenten Teig angerührt hat, ohne dass man irgend eine andere Substanz damit zu mengen brauchte. Es wird fester, wenn es beständig feucht erhalten wird, als wenn es trocken bleibt, und seine Festigkeit nimmt mit der Zeit zu; es zieht sich beim Festwerden nicht merkbar zusammen, bekommt keine Risse oder Sprünge. Mit porösen Körpern verbindet es sich vollkommener als mit dichten, und es muss mit Sorgfalt aufgetragen, und wenn es einmal angerührt ist, schnell verbraucht werden. In Fällen, wo man nicht Gelegenheit hat, das Wasser völlig entfernt zu halten, ist dieses Cement von besonders grossem Nutzen. Mit Sand gemengt kann es anstatt des gewöhnlichen Luftmörtels angewendet werden, und leistet auch hier vortreffliche Dienste. — Der Kalkstein, welcher in England dieses Cement liefert, ist sehr reich an Thon, dicht, feinkörnig, zähe, von Farbe graubraun, nimmt schöne Politur an. Specif. Gew. = 2.59. Man brennt ihn wie gewöhnlichen Kalk, aber vorsichtig, damit er nicht eine anfangende Schmelzung erleide und sich tod brenne. Er besteht aus 65.7 kohlen-saurem Kalk, 0.5 kohlen-saurer Bittererde, 6.0 kohlen-saurem Eisenoxydul, 1.6 kohlen-saurem Manganoxydul, 18.0 Kieselerde, 6.6 Alaunerde, 1.2 Wasser. Auch in Russland und Frankreich hat man Kalkarten entdeckt, welche durch Brennen römisches Cement liefern.

Der

Der Kalk wird ferner in grosser Menge zur Darstellung der Seifensiederlauge gebraucht, d. h. zur Darstellung des kaustischen Kalis und Natrons; bei der Fabrikation des Glases zugesetzt, u. s. f.

Von den Kalksalzen will ich hier nur noch kurz des schwefelsauren Kalks erwähnen, weil sich diese Substanz durch ihre Eigenschaften an den Mörtel gewissermassen anschliesst. Der schwefelsaure Kalk kommt in der Natur am häufigsten in Verbindung mit Krystallwasser (Gyps), seltener in wasserfreier Form (Anhydrit) vor. Nur der wasserhaltige schwefelsaure Kalk ist zu technischen Zwecken anwendbar, indem er, nachdem man ihm sein Krystallwasser durch mässige Hitze entzogen hat, und ihn hierauf gepulvert mit Wasser anrührt, das verlorene Wasser wieder aufzunehmen und mit demselben eine feste Masse zu bilden fähig ist; während der natürliche wasserfreie schwefelsaure Kalk keine bedeutende Verwandtschaft zum Wasser besitzt, und nur höchst langsam Wasser aufnimmt. Der Gyps verliert sein Krystallwasser schon einige Grade über dem Siedpunkt des Wassers (bei $+ 115^{\circ}$); erhitzt man denselben aber zu stark, macht man ihn namentlich rothglühend, so verliert er seine Verwandtschaft zum Wasser grösstentheils, erhärtet nicht mehr im Wasser, und löst sich nur äusserst langsam in demselben auf. Das Brennen des Gypses muss daher mit vieler Sorgfalt geschehen; im Kleinen verrichtet man es am besten in Pfannen, in welchen der Gyps unter Umrühren über glühenden Kohlen erhitzt wird. Der gebrannte Gyps muss an einem trockenen Ort aufbewahrt werden, weil er an einem feuchten durch Anziehung von Wasser seine Eigenschaften verlieren würde. — Man wendet den gebrannten Gyps in grosser Menge beim Bauen an, da man mittelst desselben Körper von der verschiedensten Form zu einer Masse verbinden kann. Reiner Gyps wird bei feinen Modellir-Arbeiten gebraucht, z. B. um Gypsabdrücke von Statuen

zu machen; man erhält zuerst mittelst Gummiwasser und Gyps einen hohlen Abdruck, und giesst nun in diese Form, nachdem man sie, um das Anhängen zu vermeiden, mit Oel getränkt hat, einen neuen Gypsbrei, welcher jetzt die Form des Originals wieder gibt. — Der gebrannte Gyps ist auch die Basis des sogenannten *Stuccos* und der Stubendecken. Man bereitet den *Stucco*, indem man gebrannten Gyps mit einer Auflösung von Tischlerleim anrührt; die getrocknete Masse ist hart und politurfähig. — Wichtig ist ferner die Anwendung, die man von dem Gyps, besonders dem gebrannten, als Dünger in der Landwirthschaft macht.

Von dem Baryt.

Nächst dem Kalk verdient unter den alkalischen Erden der Baryt hier noch eine kurze Erwähnung. Dieses Alkali ist vor allen übrigen Salzbasen dadurch ausgezeichnet, dass es mit Schwefelsäure eine in Wasser und in Säuren völlig unlösliche Verbindung bildet; nur allein der dem Baryt auch in andern Beziehungen sehr ähnliche Strontian, so wie das Bleioxyd bilden mit Schwefelsäure Verbindungen, die in Wasser und in Säuren ebenfalls sehr wenig löslich sind.

Der Baryt kommt in der Natur hauptsächlich in Verbindung mit Schwefelsäure in dem *Schwerspath* vor; ausserdem findet er sich, jedoch viel seltener, in Verbindung mit Kohlensäure als *Witherit*; beide Verbindungen sind im Wasser, erstere, wie schon bemerkt, auch in Säuren unlöslich. Mit mehreren andern Säuren, namentlich mit Salpetersäure, Salzsäure, Hydrothionsäure, Essigsäure u. s. f. bildet der Baryt im Wasser auflösliche Salze. Dadurch, dass die Verbindung des Baryts mit Schwefelsäure in Wasser und in Säuren unlöslich ist, erhält man an dem reinen Baryt, so wie an den im Wasser löslichen Barytsalzen ein vortreffliches Mittel, die Gegenwart der Schwefelsäure in Auflösungen zu erkennen, es mag diese Säure frei oder mit Salzbasen verbunden darinn enthalten seyn. —

Aus dem schwefelsauren Baryt wird der reine Baryt und die auflöselichen Barytsalze am besten auf folgende Art dargestellt: Ein inniges Gemeng von 8 Th. geschlämtem Schwerspath, 1 Th. Kohle und 2 Th. Harz oder Mehl wird in einem bedeckten Tiegel über eine Stunde lang einer starken Rothglühhitze ausgesetzt. — Das Harz oder Mehl sind kohlehaltige Substanzen, welche schmelzen, ehe sie sich verkohlen, und dadurch wird die Kohle, welche sie liefern, mit dem Schwerspathpulver in eine innigere Berührung gebracht. — Der schwefelsaure Baryt wird so unter Bildung von Kohlenoxydgas in Schwefelbaryum verwandelt; dieses löst sich in Wasser, mit welchem es in einem Glasgefäß bei abgehaltener Luft digerirt wird, mit Zurücklassung des unzersetzten Schwerspaths und der überschüssigen Kohle zu hydrothionsaurem Baryt oder als Schwefelbaryum auf, aus welchem der reine Baryt und alle Verbindungen desselben leicht dargestellt werden können. Setzt man zu der Auflösung eine andere Säure, so entwickelt sich Hydrothionsäure und es bildet sich eine Verbindung der zugesetzten Säure mit Baryt. — War bei der Auflösung des Schwefelbaryums in Wasser die Luft nicht vollkommen ausgeschlossen, so verbindet sich der Wasserstoff eines Theils der Hydrothionsäure mit dem Sauerstoff der Luft zu Wasser, der mit diesem Wasserstoff verbundene Schwefel scheidet sich aber nicht aus, sondern tritt mit einem andern Theil Hydrothionsäure zu hydrothioniger Säure in Verbindung, und die Auflösung enthält nun neben hydrothionsaurem Baryt etwas hydrothionigsaurer Baryt und freien Baryt. Setzt man daher eine Säure zu, so wird sowohl die Hydrothionsäure als die hydrothionige Säure ausgeschieden, welche letztere aber in Hydrothionsäure und niederfallenden Schwefel zersetzt wird *). — Stellt man aus dem

*) Dass beim blossen Rothglühen eines Gemenges von schwefelsaurem Baryt mit Kohle, Schwefelbaryum mit Ueberschuss von Schwefel neben Baryt gebildet werde, und hieraus allein die Fällung von Schwefel erklärt werden könne, wenn die Auflösung durch Säuren zersetzt wird, ist oben (S. 334.) angeführt worden.

hydrothionsauren Baryt salpetersauren dar, so erhält man durch Glühen dieses letzteren reinen Baryt, indem die Salpetersäure zersetzt und verflüchtigt wird; oder wenn man den wässrigen hydrothionsauren Baryt durch kohlen saures Kali zersetzt, so erhält man, neben im Wasser löslichem hydrothionsaurem Kali, unauf löslichen kohlen sauren Baryt, welcher sich durch heftiges Glühen mit Kohle, unter Entwicklung von Kohlenoxyd gas, in reinen (kaustischen) Baryt verwandelt, denn der kohlen saure Baryt verliert durch blosses Glühen, gerade wie kohlen saures Kali und Natron, die Kohlen säure nicht. — Man kann auch den Schwerspath durch Glühen mit kohlen saurem Kali oder Natron, sogar durch blosses Kochen mit kohlen saurem Kali und Wasser, zersetzen: es bildet sich unauf löslicher kohlen saurer Baryt und auflösliches kohlen saures Alkali, welche durch Behandlung mit Wasser und Filtriren getrennt werden können; die Zersetzung ist aber nie vollständig, indem immer unzer setzter schwefelsaurer Baryt mit dem kohlen sauren Baryt gemengt erhalten wird; setzt man aber eine Säure zu, welche mit dem Baryt ein auflösliches Salz bildet, so wird bloss der kohlen saure Baryt zersetzt und aufgelöst, während der schwefelsaure ungelöst bleibt. Ist die zugesetzte Säure Salpetersäure, so erhält man salpetersauren, und aus diesem reinen Baryt; war es eine andere Säure, z. B. Salzsäure, so lässt sich der salzsaure Baryt durch kohlen saures Kali in kohlen sauren Baryt verwandeln, und aus diesem durch Glühen mit Kohle reiner Baryt erhalten u. s. f. — Der Baryt ist schwierig im Zustand absoluter Reinheit zu erhalten. Silberne Tiegel halten die zur Zersetzung des salpetersauren Baryts erforderliche Hitze nicht aus, Platin aber wird angegriffen: man muss daher die Zersetzung in Porzellanretorten vornehmen, wobei der Baryt leicht durch etwas Kieselerde und Alaunerde des Porzellans verunreinigt wird.

Der reine (kaustische) Baryt, der eine graulich weisse, leicht

zerreibliche, äusserst schwierig schmelzbare Masse von 4.0 specif. Gewicht darstellt, löscht sich mit Wasser, wie Kalk, erhitzt sich damit sehr stark und zerfällt dabei zu einem feinen weissen Pulver; die hierbei entwickelte Hitze ist oft so stark, dass das sich bildende Baryhydrat in feurigen Fluss kommt. Dieses Hydrat schmilzt schon bei gelinder Glühhitze; schon unter dem Schmelzpunkt des Silbers, zu einer ölartigen Flüssigkeit und nimmt nach dem Erstarren ein krystallinisches Ansehen an, ähnlich geschmolzenem Kalihydrat. Es verliert auch in der heftigsten Glühhitze sein Hydratwasser nicht, schmeckt ätzend, laugenhaft, reagirt sehr stark alkalisch auf Pflanzenfarben, löst sich in ungefähr 20 Th. kaltem, in 2 Th. kochendem Wasser, in Alkohol in geringer Menge auf; die heisse wässrige Lösung liefert beim Erkalten Barytkrystalle, die neben Hydratwasser noch Krystallwasser enthalten. Diese Krystalle lösen sich schon in ihrem Krystallwasser in der Hitze auf, ihre wässrige Lösung (Barytwasser) verhält sich, der Luft ausgesetzt, wie Kalkwasser; sie überzieht sich mit Häuten von kohlen saurem Baryt und wird zuletzt zu reinem Wasser.

Hinsichtlich seiner Verwandtschaft zum Wasser und zur Kohlensäure schliesst sich daher der Baryt weit mehr an die eigentlichen Alkalien, Kali und Natron, als an den Kalk an, insofern er mit zweierlei Portionen Wasser sich verbindet, und sein Hydrat, so wie seine Verbindung mit Kohlensäure, durch Glühen nicht zersetzt wird.

Der Baryt ist das einzige giftige Alkali, und es ist bemerkenswerth, dass der dem Baryt in so vielen Beziehungen ähnliche Strontian nicht giftig wirkt. — In seinem Verhalten zum Sauerstoff schliesst sich der Baryt ebenfalls mehr an die eigentlichen Alkalien an, denn er bildet, wie diese, mit Sauerstoff ein Superoxyd, welches man erhält, wenn trockenes Sauerstoffgas durch schwach glühenden Baryt getrieben wird. Dieses Superoxyd ist, wie wir gesehen

haben, dadurch von hohem Interesse, dass es zur Darstellung des Wasserstoffsperoxyds angewendet werden kann. Die Superoxyde des Strontiums und Calciums sind bis jetzt bloß im Zustand von Hydrat mittelst Wasserstoffsperoxyd dargestellt worden.

Dass man die Metalle des Baryts, Strontians und Kalks bis jetzt bloß auf die Weise darzustellen vermochte, dass man diese Alkalien in Berührung mit Quecksilber der Wirkung der voltaschen Säule aussetzte, und aus den erhaltenen Amalgamen das Quecksilber abdestillirte, habe ich bereits erwähnt. Diese sämtlichen Metalle sind in hohem Grade brennbar und zersetzen das Wasser schon bei der gewöhnlichen Temperatur.

Die *Erdmetalle* trifft man, wie die Alkalimetalle, immer nur in oxydirtem Zustand, als *Erden* in der Natur an, in den meisten Fällen verbunden mit Säuren, wie Kieselsäure, Phosphorsäure, Schwefelsäure, oder in zusammengesetzteren Verbindungen. Unter den Erden verdient die *Alaunerde* wegen ihrer allgemeinen Verbreitung und der häufigen Anwendungen, die von derselben gemacht werden, eine besondere Erwähnung.

Von der Alaunerde.

Die Alaunerde findet sich im Zustand von Reinheit als der so geschätzte Edelstein, *Sapphir*, ferner als Demantspath (Corund); in Verbindung mit Schwefelsäure, Kali und Wasser im Alaunstein, mit Phosphorsäure im Wawellit, mit Bittererde oder Zinkoxyd im Spinell, als Fluoraluminiumnatrium im Kryolith, hauptsächlich aber in Verbindung mit Kieselsäure neben andern kieselsauren Salzen, namentlich macht sie einen Hauptbestandtheil der Thonarten aus, die dem Wesentlichen nach als Verbindungen von Alaunerde

mit Kieselsäure, gemengt mit etwas Eisenoxyd, Kalk u. s. f. zu betrachten sind. Ist die Alaunerde mit andern Erden und Metalloxyden verbunden, so löst man alle diese Salzbasen zuerst in einer Säure auf, und schlägt sie aus dieser Auflösung durch Ammoniak nieder, welches alle Erden und die meisten schweren Metalloxyde fällt. Den Niederschlag kocht man hierauf mit kaustischer Kalilauge, welche die Alaunerde allein auflöst; diese Auflösung übersättigt man mit Salzsäure, deren Ueberschuss die anfangs niedergeschlagene Alaunerde wieder auflöst, und fällt nun die Alaunerde durch im Ueberschuss zugesetztes kohlen-saures Ammoniak. — Gewöhnlich stellt man die Alaunerde aus dem Alaun dar, der durch Behandlung des gerösteten Alaunsteins mit Wasser gewonnen werden kann und ein Doppelsalz ist, aus schwefelsaurer Alaunerde und schwefelsaurem Kali bestehend. Die wässrige Auflösung des durch wiederholtes Krystallisiren von Eisen gereinigten Alauns wird durch überschüssiges kohlen-saures Kali oder Natron zersetzt und der Niederschlag damit digerirt, um die basisch schwefelsaure Alaunerde, welche sich niedergeschlagen haben konnte, zu zersetzen. Der wohl ausgewaschene Niederschlag, welcher kohlen-saures Alkali in chemischer Verbindung mit Alaunerde enthält, wird in Salzsäure gelöst, das Alaunerdehydrat durch Ammoniak niedergeschlagen, gut ausgewaschen und geglüht.

Die Alaunerde, wie sie im Sapphir und Demantspath vorkommt, steht nur allein dem Diamant hinsichtlich der Härte nach; auch die Härte der durch Verbrennen des Aluminiums in Sauerstoffgas dargestellten Alaunerde scheint der des Sapphirs nahe zu kommen. Specif. Gew. des Sapphirs = 4, der heftig geglühten, reinen, künstlich dargestellten Alaunerde = 4.152 bei + 4°. Bei sehr hoher Temperatur schmilzt sie zu einem gelblichen, durchsichtigen Glas, bei weniger hoher backt sie zu dichten Massen zusammen. Zum Wasser hat sie eine sehr

grosse Verwandtschaft, ungeachtet sie in demselben ganz unauflöslich ist. Als Hydrat erhält man sie, wenn sie aus ihren Auflösungen in Säuren durch Ammoniak niedergeschlagen wird; sie fällt kleisterartig nieder in Verbindung mit etwas Ammoniak, welches auch durch wiederholtes Auswaschen nicht entfernt werden kann. Das trockene Hydrat stellt eine weisse, zerreibliche Masse dar, die stark an der Zunge hängt, in der Glühhitze das Wasser verliert, und dabei sehr an Umfang ab und an Festigkeit zunimmt, indem die kleinsten Theilchen, auch noch nach Verjagung des Wassers, fortfahren an einander zu backen, ungeachtet jedes einzelne Theilchen durch die Einwirkung der Hitze ausgedehnt wird. Diese Eigenschaft behält die Alaunerde auch in ihrer Verbindung mit Kieselerde, im Thon, bei, und das *Wedgwoodsche Pyrometer* ist auf dieselbe gegründet; durch dieses werden nemlich höhere Hitzgrade mittelst Thoncyliner bestimmt, deren Zusammenziehung mit dem Grad der Temperatur zunimmt. — Das Alaunerdehydrat löst sich sowohl in Säuren als in kaustischer Kali- oder Natron-Lauge leicht auf; getrocknetes Hydrat und noch mehr geglühtes Alaunerde ist auch in stärkeren Säuren schwierig löslich. — Höchst merkwürdig ist die grosse Verwandtschaft, welche das Alaunerdehydrat zu Pigmenten besitzt. Digerirt man dasselbe mit in Wasser gelösten Pflanzenpigmenten, so verbindet es sich mit denselben und bildet die sogenannten Lackfarben, während die Flüssigkeit ganz entfärbt wird. Auch vermittelt die Alaunerde eine dauerhafte Verbindung der thierischen oder vegetabilischen Faser mit Farbstoffen, daher die ausgedehnte Anwendung der Alaunerdesalze, namentlich des Alauns und der essigsäuren Alaunerde, in der Färberei. — Endlich ist die Alaunerde in Verbindung mit Kieselerde die Basis aller Töpferwaaren, von welchen ich hier eine allgemeine Idee geben will.

Eine *Töpferwaare* unterscheidet sich von einem *Glas* darin,

dass erstere zwar durch Einwirkung der Hitze einen mehr oder weniger hohen Grad von Dichtigkeit und Härte erlangt hat, dass sie sogar *einzelne* geschmolzene Theilchen enthalten kann, zerstreut in einem nicht geschmolzenen Skelet, dass aber die ganze Masse nicht geschmolzen ist; daher ist die Oberfläche der Töpferwaare rau, und die Masse selbst lässt Flüssigkeiten durch sich durchdringen. Kommt die Masse in Fluss, so wird die Töpferwaare zu einem *Glas*. Soll daher eine Töpferwaare für Flüssigkeiten undurchdringlich werden, so muss ihre Oberfläche einen glasigen Ueberzug erhalten. — Kieselerde und Alaunerde sind als die wesentlichsten Bestandtheile aller Töpferwaaren, von den Ziegeln bis zum Porzellan, zu betrachten. Ein Gemenge dieser Substanzen erlangt schon, wenn es für sich allein der Einwirkung des Feuers ausgesetzt wird, eine bedeutende Härte und Festigkeit, welche aber durch Zusatz von andern Basen, wie Kali, Natron, Kalk, Baryt, welche die Schmelzbarkeit befördern, bedeutend vermehrt wird. Man kann sich vorstellen, dass die Basis einer Töpferwaare kiesel-saure Alaunerde sey, die für sich unschmelzbar, aber fähig ist, durch Einwirkung des Feuers zu erhärten; ausserdem kann noch ein Ueberschuss von Kieselerde oder von Alaunerde vorhanden seyn, welche Erden bei den Hitzegraden, die in solchen Fällen einwirken, ebenfalls unschmelzbar sind, und überhaupt kaum eine Veränderung erleiden. Die leichtschmelzbaren Doppelsalze nun, welche die kiesel-saure Alaunerde mit kiesel-saurem Kali, Natron, Bittererde, Kalk, Baryt, Eisenoxyd u. s. f. bildet, durchdringen das unschmelzbare Skelet der Töpferwaare in einem mehr oder weniger vollkommen verglasten Zustand, und ertheilen der Waare grössere Festigkeit und Härte. Selbst ohne irgend einen beträchtlichen Zusatz von solchen verglasbaren Substanzen kann eine sehr dichte Waare von solcher Härte erhalten werden, dass sie mit dem Stahl Funken gibt, wenn die Masse sehr fein ist und bei einer sehr hohen Temperatur gebrannt wird. Die härtesten Thonwaaren sind das *ächte (harte) Porzellan* und das *ächte Steingut*. Das unschmelzbare Skelet des Porzellans ist die Porzellanerde (Kaolin), ein fast eisenfreier Thon; dieser Bestandtheil liefert die bindende, undurchsichtige Masse des Porzellans. Diesem Teig muss eine verglasende Sub-

stanz (Flussmittel) zugesetzt werden, wodurch zugleich die Masse einen gewissen Grad von Durchscheinheit bekommt; am häufigsten bedient man sich des Feldspaths, einer aus Kieselerde, Alaunerde und Kali bestehenden Mineralsubstanz, auch wendet man bisweilen kalkhaltigen Sand, Gyps u. s. f. dazu an. — Thonwaaren, welche dicht und hart sind, so dass sie mit dem Stahl Feuer geben, welche nicht einen erdigen, sondern halb verglasten Bruch zeigen, und undurchsichtig sind, nennt man *ächttes Steingut*. Dieses unterscheidet sich von dem Porzellan bloß durch Mangel an Durchscheinheit; in Absicht auf Härte übertrifft es sogar letzteres häufig. Man erhält solche Waare theils aus ziemlich reinen Thonarten, die viel feinen Quarzsand, aber nur wenig Kalk und Eisen enthalten, theils aus Thonarten, die eine grössere Menge von Kalk oder Baryt, Eisenoxyd u. s. f. enthalten, welche fremde Substanzen schmelzbare Silicate bilden, die eine anfangende Verglasung bewirken. — Soll das Formen der Töpferwaare leicht von statten gehen, so muss die Masse eine gewisse Zähigkeit besitzen, sie muss sich unter der Hand des Arbeiters verlängern und biegen lassen, ohne zu zerbrechen oder Risse zu bekommen. Diese Zähigkeit ertheilen ihr vorzüglich die Thonarten, Mergel und (bei dem Porzellan von Piemont) der Magnesit, der eine kieselerdehaltige kohlen saure Bittererde ist. Würde aber die Masse zu sehr bindend seyn, so würde das Wasser derselben auf eine sehr ungleichförmige Weise verdampfen, sie würde beim Trocknen nach allen Richtungen springen, wie man dieses bei einem sehr plastischen feuchten Thon wirklich bemerkt. Man muss daher diese Plasticität durch Zusatz von nicht plastischen Substanzen, wie Sand, Feldspath, Kreide, gebrannte Knochen, Schwerspath u. s. f. vermindern. Besitzt auf der andern Seite die Masse so gut wie gar keine Plasticität, so ist das Formen äusserst schwierig, es lässt sich nicht unmittelbar mittelst der Drehscheibe verrichten, sondern die Artikel müssen in Modeln geformt werden. Dieses war bei der künstlichen Composition der Fall, aus welcher ehemals das weiche Porzellan (Frittenporzellan) zu Sèvres bei Paris dargestellt wurde; eine Auflösung von Seife oder Gummi, welche zugesetzt wurde, gab der Masse nur wenig Zähigkeit.

Ich habe schon bemerkt, dass die Töpferwaaren in der Re-

gel eine Glasur erhalten müssen, wenn sie für Flüssigkeiten undurchdringlich seyn und nicht alsbald beschmutzt werden sollen. Ist die Masse selbst schmelzbar, so muss nothwendig die Glasur leichter als die Masse schmelzbar seyn. Wird die Töpferwaare bei wenig erhöhter Temperatur gebrannt, so wendet man die leichtschmelzbare Bleiglasur an, d. h. ein Gemeng von Thon mit Bleioxyd. Sucht man den Mangel an Hitze durch eine grössere Menge von Bleioxyd zu ersetzen, wodurch die Glasurmasse leichtflüssiger wird, so erhält man eine weniger dauerhafte Glasur, sie wird leichter von Säuren angegriffen, und kann dadurch der Gesundheit sehr nachtheilig werden. Wird die Glasur und die Masse des Gefässes durch die Wärme auf eine sehr verschiedene Weise ausgedehnt, so bekommt die Glasur Sprünge und vermag dann nicht mehr das Gefäss gegen das Durchschwitzen von Flüssigkeiten zu schützen. Die Glasur wird gewöhnlich auf die Weise aufgetragen, dass man sie gepulvert in Wasser aufschlämmt, und die durch ein schwaches Brennen fester und zum Einsaugen geneigter gewordenen Gefässe in diese Flüssigkeit eintaucht, wobei das Wasser von der Substanz des Gefässes verschluckt wird, und das Glasurpulver auf der Oberfläche desselben zurückbleibt. Wird die Waare sehr stark gebrannt, und dadurch in einen Zustand versetzt, in welchem sie wenig geneigt ist, Flüssigkeiten zu verschlucken, so wird die Glasur mittelst Besprengung aufgetragen. Die Glasur ist entweder durchsichtig oder undurchsichtig, farblos oder gefärbt. Die Glasur ist weit dauerhafter, wenn sie mit der Masse der Töpferwaare einen Körper bildet, als wenn sie die ganze Masse nicht durchdrungen hat, sondern als eine besondere, auf die Waare aufgesetzte Schicht erscheint. Ersteres ist bei dem Porzellan und dem ächten Steingut der Fall, letzteres bei den gemeinen Töpferwaaren und der Fayence. Die Glasur des ächten Porzellans ist nichts anderes, als das *reine* Flussmittel selbst, welches in Verbindung mit dem unschmelzbaren Thon (Kalin) den Körper des Porzellans bildet, also in den meisten Fällen fein pulverisirter Feldspath, der im Wasser aufgeschlämmt wird u. s. w. Das ächte Steingut erlangt in der Regel durch das sehr heftige Brennen, wodurch es einem verglasten Zustand sehr genähert wird, eine solche Dichte, dass es eigentlich kei-

ner Glasur bedürfte; es wird jedoch gewöhnlich auf die Weise glasirt, dass man seine Oberfläche mit einem Alkali in Berührung treten lässt, wodurch die aus Kieselerde, Thonerde, Kalk und etwas Eisenoxyd bestehende Masse ganz oberflächlich in wirklichen Fluss kommt. Dieses wird dadurch bewirkt, dass man gegen das Ende des Brennens in den glühenden Ofen Kochsalz wirft. Die Dämpfe des Kochsalzes kommen mit den glühenden Gefässen in Berührung; die Kieselerde und Thonerde zersetzt mittelst der durch das Brennen des Brennmaterials gebildeten Wasserdämpfe das Chlornatrium, es bildet sich Salzsäure und Natron, welches letztere sich mit der Kieselerde und Alaunerde u. s. f. zu einem Glas verbindet. — Die Glasur der gemeinen Fayence ist ein undurchsichtiges, weisses Glas, welches durch Zusammenschmelzen von Sodaglas mit einem Gemeng von Bleioxyd und Zinnoxid erhalten wird. — Eine Töpferwaare, die keine Glasur erhalten hat, wird *Biscuit* genannt. Die sogenannten *Alcarazzas* sind schwach gebrannte, unglasirte Töpferwaaren aus einer groben, porösen Masse, welche in Spanien gebraucht werden, um kühles Wasser zu erhalten. Füllt man sie nemlich mit Wasser, so dringt dieses durch die zahlreichen Oeffnungen durch, bietet so der Luft eine grosse Oberfläche dar, verdampft daher schnell, wodurch das im Gefäss zurückbleibende Wasser um 4—5 Grade kälter wird als die umgebende Luft. — Schwach gebranntes (verglühtes) Porzellan besitzt dieselbe Eigenschaft wie die *Alcarazzas*.

Organische Verbindungen.

Alle bisher betrachtete Verbindungen der Elemente sind *binäre* Verbindungen, oder lassen sich wenigstens als solche betrachten, wenn sie auch, wie die Salze, mehrfach zusammengesetzt sind. So sind die Schwefelsäure, das Kali, die Alaunerde, das Wasser, binäre Verbindungen; aber auch das schwefelsaure Kali wird man nicht als eine ternäre Verbindung von Schwefel, Sauerstoff und Kalium, sondern als eine binäre Verbindung von Schwefelsäure und Kali betrachten, weil man nicht den geringsten Grund hat anzunehmen, dass bei der Verbindung der Schwefelsäure mit dem Kali eine Art von Zersetzung erfolge, bei welcher der Sauerstoff seine Verbindung mit Schwefel und mit Kalium verlassen müsste, um eine Art von ternärer Verbindung bilden zu helfen. Wenn man zu der im Wasser gelösten Verbindung von Schwefelsäure und Kali, Baryt fügt, so fällt schwefelsaurer Baryt nieder und Kali bleibt in der Auflösung; die natürlichste Voraussetzung ist daher die, dass die Schwefelsäure des schwefelsauren Kalis mit dem Baryt zu schwefelsaurem Baryt sich verbinde und das Kali in Freiheit gesetzt werde. — Wollte man annehmen, dass Schwefel, Sauerstoff und Kalium, Schwefel, Sauerstoff und Baryum ternäre Verbindungen mit einander bilden, so würde in dem angeführten Fall das Kalium seine Verbindung mit Sauerstoff und Schwefel verlassen, und sich mit dem Sauerstoff des Baryts zu Kali verbinden, während das aus dem Baryt frei gewordene Baryum mit dem Sauerstoff und Schwefel der Sauerstoff-Schwefel-Kalium-Verbindung sich vereinigen würde, um damit Sauerstoff-Schwefel-Baryum (schwefelsauren Baryt) zu bilden. — Ebenso wird man, wenn sich schwefelsaures Kali mit schwefelsaurer Alaunerde zu wasserfreiem Alaun verbindet, die Verbindung als eine binäre Verbindung dieser beiden Salze betrachten, welche ihrerseits wieder als Ganzes mit Wasser zu krystallisirtem

Alam sich verbinden lässt. Kurz: alle bisher betrachtete Verbindungen lassen sich als binäre betrachten, d. h. als solche, welche zunächst immer in zwei nähere Bestandtheile zerspalten werden können. — Solche binäre Verbindungen, welche durch die Wirkung der blossen Affinität, und ohne den mittelbaren oder unmittelbaren Einfluss der Lebenskraft gebildet werden können, und welche daher die organische Natur als solche nichts angehen, pflegt man *unorganische Verbindungen* zu nennen.

Diejenigen Verbindungen der Elemente dagegen, welche nicht durch die blossé Wirkung der Affinität, sondern unter dem unmittelbaren oder mehr mittelbaren Einfluss der Lebenskraft sich gebildet haben, können in der Regel nicht mehr als binäre, sondern müssen als ternäre, quaternäre und selbst als noch mehrfach zusammengesetzte Verbindungen betrachtet werden, d. h. als solche, in welchen *zum wenigsten drei Elemente*, oft aber mehrere, *unmittelbar* mit einander verbunden sind. — In dem schwefelsauren Kali z. B. ist eine bestimmte Menge von Sauerstoff mit dem Schwefel zu Schwefelsäure, eine andere gleichfalls bestimmte Menge von Sauerstoff mit dem Kalium zu Kali verbunden anzunehmen, während im Zucker der Sauerstoff als *mit der Kohle und dem Wasserstoff zugleich* verbunden desswegen angenommen werden muss, weil man aus binären Verbindungen des Kohlenstoffs mit dem Sauerstoff und Wasserstoff den Zucker nicht zusammensetzen vermag. Die procentische Zusammensetzung des Zuckers ist zwar so beschaffen, dass man denselben z. B. als eine Verbindung von Kohlensäure mit Kohlenwasserstoff betrachten könnte; aber aus Kohlensäure und Kohlenwasserstoff kann man nicht Zucker zusammensetzen, wie man aus Schwefelsäure und Kali schwefelsaures Kali zusammensetzen kann.

Was bei diesen organischen Verbindungen sogleich sehr auffällt, ist der Umstand, dass nur *sehr wenige Elemente* in die Zusammensetzung derselben eingehen; diese sind Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff; zu diesen

3 Elementen, von denen die zwei ersteren in jeder organischen Verbindung ohne Ausnahme vorkommen, gesellt sich häufig, besonders im Thierreiche, der Stickstoff. Ausser diesen finden sich in einigen organischen Verbindungen einige andere Elemente, namentlich Phosphor, Schwefel, Eisen, Calcium, Magnesium, aber immer nur in äusserst geringer Menge, so dass es, in vielen Fällen wenigstens, schwer zu entscheiden ist, ob sie der organischen Verbindung selbst angehören, oder nicht vielmehr blos, in unorganischer Verbindung vorkommend, die organische verunreinigen. Bei weitem die Mehrzahl der Elemente vermag die Lebenskraft nicht in die erwähnte besondere Art von Verbindung zu zwingen, durch die sie ihren Einfluss auf chemische Verbindungen zu erkennen gibt. Jene geringe Anzahl von Elementen, Kohle, Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff u. s. f. bildet das materielle Substrat der Lebenskraft, auf ähnliche Weise, wie es das Eisen für die magnetische Kraft ist: die Lebenskraft verbindet sich mit ihnen zu organischen Verbindungen, führt diesen mehrere, nach den Gesetzen der blossen Affinität gebildete, d. h. unorganische Verbindungen, und unter diesen als die allerwesentlichste, das Wasser, zu, ferner verschiedene Salze, wie phosphorsauren und kohlen-sauren Kalk u. s. f., sie bildet so einen organischen Körper, den sie belebt, den sie selbstständig sich entwickeln lässt, von dem sie sich aber früher oder später wieder trennt, um ihn dem Spiel der Kräfte der unbelebten Materie Preis zu geben, die nun die durch die Lebenskraft erzwungenen Verbindungen grösstentheils wieder zerstören und sie theils in Elemente, theils, und hauptsächlich, in binäre Verbindungen auflösen. Dieses geschieht bei der sogenannten Fäulniss und Verwesung, die aber nur unter gewissen Bedingungen eintreten können. Eine einmal gebildete organische Verbindung lässt sich nemlich unter gewissen Umständen unbestimmt lange unverändert aufbewahren; in vollkommen trockenem Zustand

würde sich keine einzige je zersetzen; mehrere zersetzen sich, auch in Berührung mit Wasser, bei der gewöhnlichen Temperatur, nicht, sondern nur bei Gegenwart anderer organischer Verbindungen, durch deren Zersetzung sie gleichsam in die eigene Zersetzung mit hineingerissen werden; noch andere zersetzen sich zwar, verwandeln sich aber bei ihrer Zersetzung in neue organische Verbindungen, die zum Theil so wenig geneigt sind, sich weiter zu zersetzen, dass sie sogar ein sehr kräftiges Schutzmittel gegen die Zersetzung anderer organischer Verbindungen abgeben. — Der feste Zucker z. B. zersetzt sich bei der gewöhnlichen Temperatur nicht, seine concentrirte wässrige Lösung verändert sich ebenfalls bei der gewöhnlichen Temperatur an der Luft nicht; aber die verdünnte Auflösung zersetzt sich, wird schimmelig und sauer. Die wässrige Lösung des Zuckers zersetzt sich in Berührung mit Hefe in Kohlensäure und Alkohol; diese neue Verbindung, den Alkohol, nennt man eine organische, weil sie eine ternäre Zusammensetzung hat; aber der Alkohol bildet sich nie unter unmittelbarem Einfluss der Lebenskraft; nie findet er sich fertig gebildet in einem organischen Körper, sondern entsteht in der Regel nur erst bei einer Zersetzung, die der Zucker unter Umständen erleidet, bei welchen die Lebenskraft nicht mehr im Spiel ist. Der Alkohol würde durch Kunst ntr auf eine ganz besondere, höchst merkwürdige Art, die ich später ausführlicher erörtern werde; nemlich aus dem Oel des ölerzeugenden Gases dargestellt werden können, seine Bildung setzt in der Regel immer Zucker voraus, der auch nicht künstlich erhalten werden kann, sondern unter dem unmittelbaren Einfluss der Lebenskraft (Bohrzucker, Traubenzucker), oder aus der Zersetzung organischer, unter unmittelbarem Einfluss der Lebenskraft erzeugter Substanzen (Stärkmehl, Gummi, Holzfaser) hervorgeht (Stärkezucker u. s. f.). Der Alkohol ist aber für sich selbst so wenig zersetzbar, dass er vielmehr dazu benützt wird, andere organische Verbindungen gegen Zersetzung zu schützen, was er hauptsächlich dadurch zu bewirken scheint, dass er ihnen das Wasser entzieht und zugleich die Luft abhält. Während nun aber der Alkohol für sich, selbst mit Wasser gemischt und
in

in Berührung mit der Luft, sich nicht zersetzt, so oxydirt er sich dagegen in Berührung mit Hefe und Wasser, oder wenn fein zertheiltes metallisches Platin mit demselben durchtränkt wird, durch den Sauerstoff der Luft, welcher er in beiden Fällen dargeboten werden muss, zu Essigsäure, die gleichfalls für sich, selbst mit vielem Wasser gemischt, der freiwilligen Selbstentmischung widersteht, aber in Berührung mit andern organischen Materien sich zersetzt, indem sie in eine schleimige Materie verwandelt wird, die bald auch weiter in binäre Verbindungen zerfällt.

Es gibt eine Menge organischer Verbindungen, die bei der gewöhnlichen Temperatur, in Berührung mit Luft und Wasser, keine Selbstentmischung erleiden, oder wenn sie auch eine Veränderung erfahren, doch nur in neue organische Verbindungen sich verwandeln.

Die im Wasser unauflöslichen oder wenig auflöslichen und durch Wasser auch nicht erweichbaren organischen Materien, sind im Allgemeinen sehr wenig zur Selbstentmischung geneigt, auch zersetzen sich die zusammengesetzteren, stickstoffhaltigen Verbindungen leichter, als die weniger zusammengesetzten, stickstofffreien. Die Harze, die fetten Substanzen, die ätherischen Oele, die im Wasser theils ganz unauflöslich, theils wenig auflöslich sind, erleiden keine eigentliche Selbstentmischung, wenn sie sich auch etwas verändern. Der Bernstein z. B., der sich im Meere und aufgeschwemmten Lande findet, hat Jahrtausenden der Zersetzung getrotzt; die ätherischen Oele verändern sich zwar allmählig an der Luft, aber verwandeln sich am Ende blos in Harz; das Holz hält sich an trockner Luft, und unter Wasser, bei abgehaltener Luft, Jahrtausende lang unverändert: ist es aber feucht, so verändert es sich an der Luft zuerst in eine mehr oder weniger weisse, brüchige, und bei weiter gehender Zersetzung in eine moderartige Substanz. Leinwand zersetzt sich in Berührung mit Wasser zu einer weicheren Masse, aus welcher Papier dargestellt werden kann.

Stickstoffhaltige, im Wasser entweder auflösliche oder

durch Wasser blos durchtränkbare Substanzen, wie Eiweiss, Blutroth, Faserstoff, Kässtoff, Gehirnsubstanz u. s. f., zeigen die Erscheinungen der Selbstentmischung sehr schnell und auffallend; der Uebergang zu Elementarstoffen und binären Verbindungen, wie Stickgas, kohlen-saures-, Kohlenwasserstoff-, und Schwefelwasserstoff-Gas, Wasser, Ammoniak, oder Salpetersäure, ist von heftigem Gestank, und oft von Bildung gefährlicher Miasmen (von noch nicht vollkommen zersetzter organischer Materie herrührend) begleitet, und wird *Füulniss* genannt, während die langsamer eintretende, mit minder starkem, mehr modrigem Geruch verbundene Zersetzung mit dem Namen *Verwesung* bezeichnet zu werden pflegt.

Die organischen Verbindungen sind tropfbar-flüssig oder fest, nie gasförmig, die festen mehr weich, als hart; im Wasser auflöslich oder unauflöslich, und im letzteren Fall durch Wasser durchtränkbar oder nicht. Alle haben ein geringes specif. Gewicht, das nie 2 erreicht. Die festen sind zum Theil schmelzbar; nur wenige lassen sich unzersetzt verdampfen.

Alle organische Verbindungen enthalten nicht so viel Sauerstoff, als erfordert würde, um den Wasserstoff in Wasser und den Kohlenstoff zugleich in Kohlensäure zu verwandeln, alle sind daher mehr oder weniger brennbar, insofern sie sich noch mit einer grösseren Menge Sauerstoff verbinden können, als die ist, welche sie schon enthalten. Die stickstofffreien organischen Verbindungen, in welchen zugleich die Menge des Wasserstoffs und Kohlenstoffs überwiegt, brennen am lebhaftesten: die Producte der Verbrennung sind, wenn diese vollkommen ist, Wasser, Kohlensäure, und, bei stickstoffhaltigen, noch ausser diesen Stickgas mit etwas Salpetersäure.

Aber nicht blos durch Erhitzen an der Luft, wobei sie noch mehr Sauerstoff aufnehmen und zu binären Verbindun-

gen verbrennen, werden die organischen Verbindungen zersetzt, sondern alle zersetzen sich bei der Glühhitze, auch bei vollkommen abgehaltenem Luftzutritt. In der Glühhitze kann kein Organismus und eben so wenig eine organische Verbindung bestehen; die Glühhitze bewirkt daher sehr schnell, was von selbst bei der gewöhnlichen Temperatur, selbst unter Einwirkung von Wasser und Luft, oft nur sehr langsam, oft gar nicht erfolgt, insofern, wie wir gesehen haben, gewisse organische Verbindungen die Selbstentmischung theils langsam, theils gar nicht erleiden.

Die Art, wie diese in höherer Temperatur erfolgende Zersetzung zu bewerkstelligen ist, ist nach der verschiedenen Natur der organischen Verbindungen eine verschiedene. Lässt sich die organische Substanz unzersetzt verflüchtigen, wie z. B. Alkohol, Campher, so wird keine Zersetzung eintreten, wenn man die Wärme nur an der Stelle einwirken lässt, wo sich die flüssige oder feste organische Verbindung befindet, z. B. wenn man den untern Theil einer Retorte, der die Substanz enthält, erhitzt: die Wirkung der Wärme wird in diesem Fall nur darauf sich beschränken, die organische Verbindung in Dampf zu verwandeln, der sich an kälteren Theilen des Apparats wieder zu der ursprünglichen, unveränderten Verbindung verdichtet. Man muss daher die Dämpfe der organischen Verbindung selbst einer Glühhitze aussetzen, wenn eine Zersetzung erfolgen soll, d. h. man muss sie *durch bereits glühende Räume*, z. B. durch eine glühende Porzellanröhre hindurchtreiben: dann zerfällt die organische Verbindung gänzlich theils in Elemente, theils in blos binäre Verbindungen; der Wasserstoff, die Kohle, der Sauerstoff derselben können sich zu Wasser, Kohlenoxyd- und kohlensaurem-, und Kohlenwasserstoff-Gas verbinden, und da in der Regel mehr Kohle vorhanden ist, als sich mit dem Wasserstoff und Sauerstoff zu Gas verbinden kann, oder vielmehr, da die Verbindungen der Kohle mit dem

28..

Wasserstoff selbst durch eine höhere Temperatur in Kohle und in Wasserstoffgas zersetzt werden, so wird überdiess eine gewisse Menge Kohle ausgeschieden, die sich wegen ihrer Feuerbeständigkeit in dem erhitzten Raume absetzt, oder von den entwickelten Gasarten mechanisch mit fortgerissen wird. Man erhält hierdurch zugleich ein Mittel, eine sehr reine Kohle darzustellen, die beim Verbrennen keine Asche hinterlassen kann. — Enthält die organische Substanz Stickstoff, so entwickelt sich nebst den angeführten Producten Stickgas oder kohlen-saures Ammoniak.

Setzt man dagegen eine organische Verbindung, die sich nicht unzersetzt verflüchtigen lässt, wie z. B. Zucker, Stärkmehl, einer höheren Temperatur auf die Weise aus, dass man wieder die Wärme nur an der Stelle einwirken lässt, wo sich die Substanz befindet, so muss sie zwar eine Zersetzung erleiden, aber es können sich dabei, neben Elementarstoffen und binären Verbindungen, auch *flüchtige Verbindungen* bilden, die den Charakter der organischen noch besitzen, d. h. ternär oder mehrfach zusammengesetzt sind, und sich, gerade durch ihre Flüchtigkeit, der weiteren zersetzenden Einwirkung der Hitze entziehen. Zwingt man daher diese nicht, durch einen glühenden Raum durchzugehen, so erhält man als Producte der Zersetzung theils Elementarstoffe, theils binäre, theils ternäre oder mehrfach zusammengesetzte Verbindungen. Unter den vielen neu *sich* erzeugenden organischen Verbindungen, die man auf diese Weise durch Zersetzung organischer Verbindungen durch hohe Temperatur, bei dieser sogenannten *trockenen Destillation* erhält, sind besonders folgende merkwürdig: 1) widrig riechende ätherische Oele, die sogenannten *brenzlichen* oder *empyreumatischen* Oele, die ihren Geruch einer organischen, öligen Säure, der Brandsäure, verdanken, häufig mit harzigen Substanzen zu einer theerartigen Masse verbunden; 2) verschiedene organische Säuren, am gewöhn-

lichsten Essigsäure (Holzessig); 3) in seltenen Fällen eine sehr merkwürdige, dem Alkohol ähnliche Flüssigkeit (Brenzessiggeist, Brenzholzgeist); wenn die organische Verbindung Stickstoff enthält: 4) verschiedene flüchtige organische Alkalien. Die nicht organischen Producte sind: Kohle, die zurückbleibt, Wasser, gasförmige Verbindungen der Kohle mit Wasserstoff und Sauerstoff, und, bei Stickstoffgehalt, Stickgas, Blausäure, Ammoniak, mit gebildeten Säuren in Verbindung tretend, und eine stickstoffhaltige Kohle.

So wie die organischen Verbindungen durch den Sauerstoff der Luft zersetzt und zu binären Verbindungen verbrannt werden, so werden die meisten auch durch alle Verbindungen des Sauerstoffs, die denselben leicht abgeben, wie Salpetersäure, eigentliche Metalloxyde und Metallsalze, zersetzt; oft verwandelt sich dabei die organische Substanz zunächst in andere organische Verbindungen, die zuletzt, bei weiterer Einwirkung, in binäre Verbindungen zerfallen. — Andere Körper, wie Chlor, Brom, Jod wirken in den meisten Fällen durch ihre Verwandtschaft zum Wasserstoff, den sie entweder der organischen Verbindung selbst entziehen, oder aus dem Wasser derselben aufnehmen und den Sauerstoff des Wassers auf deren brennbare Bestandtheile werfen, zersetzend auf die organischen Verbindungen ein. So werden namentlich durch Chlor die Ansteckungstoffe, die färbenden Materien u. s. f. zerstört, es werden verschiedene Säuren gebildet u. s. f. —

In einigen Fällen, welche das grösste Interesse darbieten, verbindet sich das Chlor u. s. f. mit einem Theil oder mit der ganzen Menge des Wasserstoffs der organischen Verbindung zu Salzsäure, und ein anderer Theil Chlor tritt, an der Stelle des Wasserstoffs, mit der, entweder nur eines Theils, oder der ganzen Menge ihres Wasserstoffgehalts beraubten organischen Substanz in Verbindung. Solche Verbindungen sind dann den Verbindungen des Chlors mit einfachen Stoffen (Elementen) analog, und die, entweder nur eines Theils, oder der

ganzen Menge ihres Wasserstoffs beraubte organische Substanz spielt in denselben die Rolle eines Elements, gerade wie auch das Cyan und das Schwefelcyan in ihren Verbindungen mit andern Stoffen als Elemente auftreten. — So entsteht beim Einwirken von Chlor auf wasserfreien Alkohol, eine weisse krystallinische Masse, welche eine Verbindung von Chlor mit dem seines ganzen Wasserstoffgehalts beraubten Alkohol und von Wasser, d. h. das Hydrat einer aus Chlor und aus Sauerstoff und Kohlenstoff, im Verhältniss, in welchem diese beiden Elemente im Alkohol enthalten sind, bestehenden Verbindung ist. Liebig, welcher diese Verbindung entdeckt hat, hat sie *Chloral* genannt, um dadurch ihre Entstehung aus Chlor und aus Alkohol zu bezeichnen. — Ein Theil Chlor verbindet sich hiebei mit dem Wasserstoff des Alkohols zu Salzsäure, während ein anderer Theil Chlor mit dem Sauerstoff und Kohlenstoff des Alkohols eine Verbindung eingeht, die ihrerseits mit Wasser sich verbindet und in dieser Verbindung das Chloral darstellt. Dem Chloral analoge Verbindungen bilden sich bei der Einwirkung des Chlors auf Aether und Brenzessiggeist.

Ein noch viel merkwürdigeres Beispiel liefert das *Bittermandelöl*. Dieses erhält man bei der Destillation der bitteren Mandeln mit Wasser, und es enthält in diesem Zustand Blausäure, von welcher es aber vollkommen durch Schütteln mit Kalkhydrat und einer Auflösung von Eisenchlorür, und Destillation befreit werden kann. Stange hat zuerst gezeigt, dass dieses Oel, welches in seinem reinen Zustand blos aus Kohlenstoff, Sauerstoff und Wasserstoff besteht, in Berührung mit Luft oder Sauerstoffgas in Benzoësäure (eine wasserhaltige, aus Kohlenstoff, Sauerstoff und Wasserstoff bestehende Säure, die im Benzoëharz und verschiedenen andern vegetabilischen Substanzen gebildet vorkommt) sich verwandelt. Nach den Untersuchungen von Wöhler und Liebig muss das Bittermandelöl betrachtet werden als zusammengesetzt aus einem Körper, der aus Kohlenstoff, Sauerstoff und Wasserstoff besteht, und aus Wasserstoff; d. h. der Wasserstoffgehalt des Bittermandelöls muss als in zwei Portionen getheilt betrachtet werden, von denen die eine mit dem Kohlenstoff und Sauerstoff des Oels einen Körper — das *Benzoyl* — bildet, der sich, gleichsam als ein Ele-

ment, mit der andern Portion Wasserstoff zu Bittermandelöl verbindet, so dass dieses Oel als eine binäre Verbindung von Benzoyl und Wasserstoff zu betrachten ist, auf dieselbe Weise, wie die Schwefelcyanwasserstoffsäure (Schwefelblausäure) eine binäre Verbindung von Schwefelcyan und Wasserstoff ist. Wird das Bittermandelöl (Benzoyl-Wasserstoff) der Luft oder dem Sauerstoffgas dargeboten, so verwandelt es sich in wasserhaltige Benzoëssäure (wasserhaltige Benzoylsäure), indem sowohl das Benzoyl mit dem Sauerstoff zu wasserfreier, für sich nicht darstellbarer Benzoëssäure (Benzoylsäure), als der Wasserstoff des Benzoylwasserstoffs mit dem Sauerstoff zu Wasser sich verbindet, welches in Verbindung mit der wasserfreien Benzoëssäure die krystallisirte Benzoëssäure bildet. Bringt man diese wasserhaltige Benzoëssäure mit Silberoxyd in Berührung, so treibt dieses das Wasser aus, und man erhält eine Verbindung des Silberoxyds mit wasserfreier Benzoëssäure. Lässt man Chlor auf Benzoyl-Wasserstoff (Bittermandelöl) einwirken, so verbindet sich ein Theil desselben mit dem Wasserstoff zu Salzsäure, welche theils gasförmig entweicht, theils durch Erhitzen sich verjagen lässt; ein anderer Theil Chlor aber tritt, an der Stelle des Wasserstoffs, mit dem Benzoyl in Verbindung, eine wasserhelle, durchdringend riechende Flüssigkeit von 1.196 spec. Gewicht bildend. Das Chlorbenzoyl zersetzt sich in Berührung mit blossem Wasser langsam in Salzsäure und Benzoëssäure; in Berührung mit Wasser und einem Alkali aber, beim Erwärmen, sogleich in Chlormetall und benzoësaures Salz. Im ersteren Fall verwandelt sich, durch Wasserzersetzung, das Chlor in Salzsäure, und das Benzoyl in wasserfreie Benzoëssäure, die mit einem Theil unzersetzten Wassers verbunden, krystallisirte Benzoëssäure darstellt; im letzteren Fall bilden sich entweder, ebenfalls durch Wasserzersetzung, Salzsäure und Benzoëssäure, die sich mit dem Alkali verbinden, oder ein Theil Alkali tritt seinen Sauerstoff an das Benzoyl ab, um dasselbe in Benzoëssäure zu verwandeln, die mit einem andern Theil Alkali in Verbindung tritt, während das Metall des zersetzten Alkalis mit dem Chlor sich verbindet. — Auf ähnliche Weise lässt sich Brombenzoyl darstellen. Es lässt sich ferner, durch Zersetzung des Chlorbenzoyls mittelst Jodkalium, Schwefelblei und Cyanquecksilber, Jodbenzoyl, Schwefelbenzoyl und

Cyanbenzoyl darstellen; kurz: das für sich noch nicht dargestellte Benzoyl spielt in seinen Verbindungen mit andern Elementen selbst die Rolle eines Elements, indem es sich mit Sauerstoff zu wasserfreier Benzoësäure, mit Wasserstoff zu Bittermandelöl, verbindet, und auch mit Chlor, Brom, Jod, Cyan, Schwefel, Verbindungen eingeht, die grösstentheils durch Wasser in Benzoësäure und in eine Wasserstoffsäure, sämmtlich aber in Berührung mit Alkalien in benzoësaures Alkali und in eine Verbindung der angeführten Radicale (Chlor, Brom, Cyan u. s. f.) mit dem Alkalimetall zersetzt werden.

Einige Stoffe wirken hauptsächlich durch ihre Verwandtschaft zum Wasser zersetzend auf organische Verbindungen ein, indem sie die Bildung des Wassers auf Kosten der in der organischen Verbindung enthaltenen Elemente desselben determiniren: so das Vitriolöl, die Phosphorsäure, die Salzsäure u. s. f. — Andere Stoffe (Alkalien), zersetzen die organischen Verbindungen vermöge ihrer Tendenz, mit Säuren sich zu verbinden, welche dann (gewöhnlich Kohlensäure, Oxalsäure und Essigsäure) auf Kosten der Elemente der organischen Verbindung gebildet werden. — So bildet sich namentlich bei der Einwirkung von Kali- oder Natron-Hydrat (nicht von Kalkhydrat) auf verschiedene organische, sowohl stickstoffhaltige als stickstofffreie Substanzen, bei einer bis auf $+200^{\circ}$ bis 225° erhöhten Temperatur, unter Entwicklung von Wasserstoffgas, oxalsaures Kali oder Natron.

Die organischen Verbindungen sind theils saurer, theils basischer Natur, theils sind sie mehr indifferent, weder sauer noch basisch, und führen dann bisweilen den Namen *organisches Oxyd*. Die organischen Säuren verbinden sich mit den organischen Basen zu organischen Salzen. Der Begriff von Suboxyd und Superoxyd lässt sich, für jetzt wenigstens, nicht wohl auf organische Verbindungen übertragen.

Es bleibt uns jetzt noch übrig zu untersuchen, ob wirklich alle organische Verbindungen ternäre oder mehrfach zusammengesetzte sind oder als solche betrachtet werden müs-

sen, ferner, ob nicht auch ternäre und quaternäre Verbindungen aus ihren Elementen oder wenigstens aus binären, nicht organischen Verbindungen, ohne Einfluss der Lebenskraft, hervorgebracht werden können.

Was die erste Frage betrifft, so ist es Thatsache, dass die meisten organischen Verbindungen, wenigstens sofern man sie als einfache Verbindungen betrachtet, aus drei oder noch mehreren Elementen zusammengesetzt sind; jedoch gibt es Verbindungen, die bis jetzt nicht künstlich hervorgebracht werden konnten, die vielmehr *blos* im organischen Reich, unter Einfluss der Lebenskraft gebildet, auftreten, und dennoch eine binäre Zusammensetzung zeigen. — Hieher gehören mehrere Verbindungen der Kohle mit dem Wasserstoff, z. B. das Citronenöl, das Terpenthinöl, die feste Substanz aus dem Rosenöl und vielleicht mehrere andere. — Aber man sieht in der That keinen Grund ein, warum nicht auch unter dem Einfluss der Lebenskraft *binäre* Verbindungen sollten gebildet werden können, die allerdings mit andern, gleichfalls unter dem Einfluss der Lebenskraft gebildeten, ternären Verbindungen grosse Aehnlichkeit haben können, wie z. B. das *blos* aus Wasserstoff und Kohle bestehende Citronenöl mit dem aus Wasserstoff, Kohle und Sauerstoff bestehenden Lavendelöl; es kann vielmehr nichts Befremdendes haben, dass gewisse binäre Verbindungen künstlich nicht hervorgebracht werden können, weil die Bedingungen ihrer Bildung nicht herbeigeführt werden können, dagegen unter Mitwirkung der Lebenskraft erzeugt werden und sich daher nur in organischen Körpern finden.

Es gibt ferner einige Verbindungen, die theils in organischen Körpern gebildet vorkommen, theils aus organischen Verbindungen sich erzeugen, oder überhaupt eine gewisse Aehnlichkeit mit entschieden organischen Verbindungen zeigen, aber doch nur binär zusammengesetzt sind. — Hieher gehört namentlich die Oxalsäure, die aus den angeführten Grün-

den von einigen Chemikern zu den organischen, von andern aber zu den unorganischen Verbindungen gerechnet wird. Diejenige Verbindung von Kohle und Sauerstoff, welche in der Oxalsäure vorkommt, lässt sich zwar für sich nicht darstellen, sondern entweder in Verbindung mit Wasser als Oxalsäurehydrat, oder in Verbindung mit Salzbasen als wasserfreies oxalsaures Salz. Man könnte also sagen: Die Oxalsäure ist eine organische Verbindung; das Wasser ist in ihr nicht als Wasser enthalten, sondern das Oxalsäurehydrat ist eine ternäre Verbindung von Kohle, Sauerstoff und Wasserstoff. Kommt diese Verbindung mit einer Salzbasis, z. B. mit Bleioxyd, in Berührung, so *bildet* sich Wasser, indem der Wasserstoff der Verbindung mit dem Sauerstoff des Bleioxyds sich vereinigt, und das Blei tritt an die Stelle des Wasserstoffs, so dass nun eine ternäre — folglich organische — Verbindung von Kohle, Sauerstoff und Blei (wasserfreies oxalsaures Bleioxyd) gebildet wird. So würden also alle wasserfreie oxalsäure Salze als organische, aus Kohle, Sauerstoff und Metall zusammengesetzte Verbindungen zu betrachten seyn. Diese Hypothese erscheint jedoch schon insofern sehr gezwungen, als eine Menge von Elementen, namentlich die Metalle, in organischen Verbindungen auftreten würden, die nie einen Bestandtheil organischer Körper ausmachen, und sie hat überdiess die Analogie nicht für sich. Aus demselben Grunde müsste man nemlich z. B. auch die Salpetersäure als eine organische, aus Stickstoff, Sauerstoff und Wasserstoff bestehende Verbindung betrachten, weil diese Säure ohne Wasser nicht bestehen kann, und die wasserfreien salpetersauren Salze würden dann organische, aus Stickstoff, Sauerstoff und Metall bestehende Verbindungen seyn. — Es ist allerdings bemerkenswerth, dass manche Verbindungen, die aus dem organischen Reiche stammen und durch Zersetzung organischer Verbindungen hervorgehen, durch gewisse Beziehungen oft noch an ihre organische Abstammung erinnern, wenn sie gleich binäre Verbindungen sind: so die Oxalsäure, die Salpetersäure, welche beide Säuren Wasser oder irgend einen andern basischen Körper für ihren Bestand erfordern; so die Blausäure, die fertig gebildet im organischen Reich vorkommt, und eine ternäre Zusammensetzung hat,

demungeachtet aber nicht als eine organische Verbindung zu betrachten ist, weil ihre Bestandtheile, Kohlenstoff, Stickstoff und Wasserstoff nicht *unmittelbar* vereinigt sind, sondern der Wasserstoff mit Kohlenstickstoff (Cyan), als einem zusammengesetzten Radical, das in isolirtem Zustande erhalten werden kann, verbunden ist, und weil überhaupt die Bildung der Blausäure eine vorher gebildete organische Verbindung nicht als eine wesentliche Bedingung voraussetzt.

Wenn es nun daher als blosser Ausnahme zu betrachten ist, dass organische Verbindungen, d. h. solche, die nicht künstlich, sondern bloß unter dem Einfluss der Lebenskraft gebildet werden können, eine binäre, nicht eine ternäre oder quaternäre Zusammensetzung zeigen, so wird man doch schon durch diese Ausnahmen *genöthigt*, die ternäre oder quaternäre Zusammensetzung als einen, die organischen Verbindungen von den unorganischen (binären) Verbindungen wesentlich unterscheidenden, Charakter nicht mehr anzuerkennen. Vielmehr erscheint die Lebenskraft als ein blosser, das Zusammentreten gewisser Elemente zu complicirteren Verbindungen begünstigender Umstand, ungefähr wie der status nascens Verbindungen zwischen Elementen gestattet, die ohne denselben nicht erfolgen würden. Die starre, nicht schmelzbare und nicht verdampfbare Kohle namentlich und der gasförmige Wasserstoff, welche beide Elemente überdiess eine schwache Affinität zu einander haben, sind sehr wenig geneigt, sich mit einander zu verbinden, und ohne Beihülfe der Lebenskraft erfolgt die Verbindung nur dann, wenn der Wasserstoff in seinem status nascens mit der Kohle in Berührung kommt, wenn namentlich Kohlenstoffeisen (Gusseisen) in wässrigen Säuren gelöst wird. Die Lebenskraft aber vermag diese beiden Elemente theils unmittelbar und zwar auf eine sehr mannigfaltige Weise mit einander zu verbinden (Terpenthinöl, Citronenöl u. s. f.), theils erzeugt sie Verbindungen von Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauer-

stoff, aus deren Zersetzung Verbindungen von Kohlenstoff und Wasserstoff hervorgehen. — So erhält man durch Zersetzung des Alkohols mittelst Schwefelsäure, ölerzeugendes Gas und süßes Weinöl, welche beide Verbindungen genau die gleiche Menge von Kohlenstoff und Wasserstoff enthalten, ungeachtet die erstere gasförmig, die letztere tropfbar-flüssig ist; so erhält man ferner durch Destillation von Steinkohlen das *Naphthalin* und *Paranaphthalin*, welche ebenfalls eine gleiche Menge von Kohlenstoff und Wasserstoff enthalten u. s. f.

Was die zweite Frage betrifft, ob nicht ternäre oder quaternäre, den organischen analog zusammengesetzte, Verbindungen künstlich aus Elementarstoffen oder binären Verbindungen dargestellt werden können, so waren lange Zeit nur wenige Fälle bekannt, wo eine solche künstliche Bildung statt zu finden schien, und auch diese waren zu wenig genau untersucht, um mit Sicherheit beurtheilt werden zu können. Jedenfalls schienen solche künstlich erzeugte ternäre oder quaternäre Verbindungen immer auf einer sehr niedrigen Stufe der Ausbildung zu stehen. — Ich will einige solche Fälle anführen. Bei der Auflösung des Gusseisens (einer Verbindung von Eisen mit Kohle) in Säuren entwickelt sich ein übelriechendes Wasserstoffgas, das seinen Geruch einer flüchtigen, ölartigen Materie verdankt. Man hat diese letztere als eine ternäre Verbindung betrachtet, sie könnte aber auch bloß eine Verbindung von Kohle und Wasserstoff seyn. — Beim Auflösen von Gusseisen in Salpetersäure bildet sich eine braune, moderartige Materie, von welcher mit grösserer Wahrscheinlichkeit behauptet werden kann, dass sie eine ternäre oder quaternäre Zusammensetzung haben dürfte. — Diese und andere Ausnahmen waren jedoch von so geringer Bedeutung, dass durch dieselben das die unorganischen Verbindungen charakterisirende Merkmal — die binäre Zusammensetzung — jedenfalls keine wesentliche Beschränkung hätte erleiden können.

Durch die Untersuchungen über den Harnstoff und die

Cyanursäure (vergl. S. 259. ff.) ist es nun aber auf das Bestimmteste erwiesen worden, dass wirklich quaternäre, den organischen analoge Verbindungen künstlich, d. h. ohne alle, unmittelbare oder mittelbare, Einwirkung der Lebenskraft aus Elementen oder binären Verbindungen zusammengesetzt werden können, denn es ist oben (S. 260.) gezeigt worden, dass der künstlich aus seinen Elementen zusammensetzbare Harnstoff, wenn er gleich aus Cyansäure und Ammoniak sich erzeugt, dennoch als eine quaternäre Verbindung von Kohlenstoff, Sauerstoff, Wasserstoff und Stickstoff, und nicht als cyansaures Ammoniak betrachtet werden darf, so wenig, als man die Cyanursäure deswegen, weil sie durch höhere Temperatur in Cyansäure und Wasser sich zersetzt, als wasserhaltige Cyansäure zu betrachten berechtigt ist.

Ja selbst die Essigsäure und der Alkohol, von welchem letzteren man bisher geglaubt hatte, dass er nur aus organischen (süssen) Substanzen erzeugt werden könne, lässt sich aus binären (unorganischen) Verbindungen darstellen. Wenn man nemlich das Oel des ölerzeugenden Gases (vergl. S. 204.) unter Wasser dem Sonnenlichte darbietet, so bildet sich, indem das Oel und das Wasser sich gegenseitig zersetzen, Salzsäure und Essigäther, welcher als eine Verbindung von Essigsäure mit gewöhnlichem Aether, oder (da der gewöhnliche Aether, welcher durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Alkohol entsteht, gerade wie der Alkohol, als eine Verbindung von ölerzeugendem Gas und Wasser betrachtet werden kann, und nur weniger Wasser, oder vielmehr Wasserstoff und Sauerstoff, in dem Verhältniss, in welchem beide Wasser bilden, als der Alkohol enthält) als eine Verbindung von Essigsäure mit ölerzeugendem Gas und Wasser betrachtet werden kann. Löst man aber den Essigäther in Wasser auf und setzt kaustisches Kali zu dieser Auflösung, so geht bei der Destillation Alkohol über, und es bleibt essigsaures Kali zurück. — Der Alkohol bildet

sich in diesem Fall dadurch, dass, indem die Essigsäure des Essigäthers sich mit dem Kali verbindet, der freiwerdende Aether eine Portion Wasser, oder vielmehr Wasserstoff und Sauerstoff im Verhältniss, in welchem beide Wasser bilden, aufnimmt, und sich damit zu Alkohol verbindet. — Es kann freilich nie die Rede davon seyn, Alkohol, Essigsäure u. s. f. auf eine so höchst complicirte Weise darstellen zu wollen, aber dass diese organischen Verbindungen aus dem binären Kohlenwasserstoff und aus Chlor auf die angeführte Weise erzeugt werden können, ist gewiss eine sehr merkwürdige Thatsache, welche berechtigt, den Alkohol, die Essigsäure, die meisten Aetherarten, die Ameisensäure, den Brenzessiggeist, kurz alle diejenigen Verbindungen, welche aus der Zersetzung des Alkohols und der Essigsäure hervorgehen können, für die unorganische Chemie zu vindiciren. Zu bemerken ist jedoch hiebei, dass das ölerzeugende Gas, aus welchem alle diese angeführten Verbindungen hervorgehen, wenn es gleich eine binäre Verbindung ist und gewiss von Niemand als eine organische Verbindung in Anspruch genommen werden wird, bis jetzt noch nicht direct aus Kohlenstoff und Wasserstoff zusammengesetzt werden konnte, sondern dass seine Bildung immer eine Substanz von organischem Ursprung, wie Alkohol, Fette, Steinkohlen u. s. f. voraussetzt, während der Harnstoff und die Cyanursäure aus Substanzen, bei deren Bildung die Lebenskraft entschieden nicht im Spiel war, dargestellt werden können, wenn sie gleich ebenfalls nie aus solchen Substanzen wirklich dargestellt werden.

Aus dem Gesagten ergibt sich, dass die Art der Zusammensetzung hinfort keinen wesentlichen Unterschied mehr zwischen organischen und unorganischen Verbindungen begründen kann, dass mithin überhaupt keine durchgreifende Verschiedenheit zwischen organischen und unorganischen Verbindungen existirt, indem es auf der einen Seite mehrere binär zusammengesetzte organische Verbindungen gibt,

die bis jetzt künstlich nicht hervorgebracht werden konnten, auf der andern Seite aber ternär und quaternär zusammengesetzte Verbindungen künstlich, ohne alle mittelbare oder unmittelbare Einwirkung der Lebenskraft, hervorgebracht werden können. Gerade die meisten derjenigen Elemente, welche sich die Lebenskraft zu ihrem materiellen Substrat erkohren hat, sind wenig geneigt, mit einander und mit andern Elementen Verbindungen einzugehen, theils weil sie wirklich mit schwachen Affinitäten begabt sind, theils wegen anderer, die Verbindung hemmender Umstände: die Kohle namentlich wegen ihrer absoluten Unschmelzbarkeit und Fixität, der Wasserstoff und Stickstoff aber wegen ihres gasförmigen Zustandes; nur allein der Sauerstoff kann vermöge seiner grossen Affinität, welche die entgegenwirkende Elasticität überwindet, mit den meisten übrigen Elementen Verbindungen eingehen. Die Lebenskraft begünstigt nun die gegenseitigen Verbindungen dieser Elemente in ausgezeichnetem Grade, und unter ihrem Einfluss erzeugen sich eine Menge von Zusammensetzungen, die bis jetzt ohne ihre Mitwirkung nicht hervorgebracht werden konnten. Die Kohle z. B. vermag sich mit dem Wasser, oder den Elementen des Wassers, nicht zu verbinden, die Pflanzen aber zersetzen, unter dem Einfluss des Sonnenlichts, die sonst so schwierig zersetzbare Kohlensäure: es wird Sauerstoffgas entwickelt, während die Kohle der Kohlensäure mit der Pflanzensubstanz in Verbindung tritt, und so erzeugt sich unter andern auch Zucker, welcher als eine Verbindung von Kohle mit Sauerstoff und Wasserstoff, in dem Verhältniss, in welchem diese Wasser bilden, d. h. als eine Verbindung von Kohle mit Wasser betrachtet werden kann. Das Gummi, das Stärkmehl, die Holzfaser haben eine ähnliche Zusammensetzung, wie der Zucker: sie enthalten sämtlich Sauerstoff und Wasserstoff wenigstens sehr nahe in dem Verhältniss, in welchem diese Elemente zu Wasser verbunden

sind; man kann daher auch das Gummi, das Stärkmehl und die Holzfaser als Verbindungen von Kohle mit Wasser betrachten. Die Hydrate des Chlors, Broms, lassen sich künstlich darstellen: ein Hydrat des Kohlenstoffs aber kann künstlich nicht hervorgebracht werden; dagegen werden, wie aus dem Angeführten erhellt, mehrere Hydrate des Kohlenstoffs, oder doch Verbindungen des Kohlenstoffs mit Sauerstoff und Wasserstoff in dem Verhältniss, in welchem diese Wasser bilden, (Zucker, Gummi, Stärkmehl u. s. f.) unter dem Einfluss der Lebenskraft erzeugt.

Wenn nun aber gleich die Art der Zusammensetzung keinen wesentlichen Unterschied zwischen organischen und unorganischen Verbindungen begründet, wenn gleich Verbindungen künstlich hervorgebracht werden können, die in Absicht auf Zusammensetzung denjenigen ganz analog sind, welche in dem organischen Reich, unter dem Einfluss der Lebenskraft, erzeugt werden, so ist es doch ganz zweckmässig, denjenigen Verbindungen, welche entweder nur allein unter Mitwirkung der Lebenskraft, oder doch viel leichter unter dieser Mitwirkung als ohne dieselbe, hervorgebracht werden, d. h. den sogenannten organischen Verbindungen, eine besondere Betrachtung zu widmen, und sie von den unorganischen Verbindungen, d. h. denjenigen, welche, ohne Mitwirkung der Lebenskraft, aus ihren Elementen künstlich zusammengesetzt werden können, zu unterscheiden. Die Mannigfaltigkeit der Verbindungen, welche die wenigen Elemente, Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff, die das materielle Substrat der Lebenskraft sind, bilden, ist so ausserordentlich gross, dass man mit Zuversicht behaupten kann, es werde nie gelingen, *alle* organische Verbindungen künstlich zu erzeugen, d. h. die Lebenskraft durch andere Kräfte, wie Licht, Wärme, Elektrizität, status nascens u. s. f. zu ersetzen.

Endlich muss ich noch eine schon berührte Ansicht aus-

fürlicher erörtern, welche in neueren Zeiten eine immer grössere Entwicklung erhält, die Ansicht, nach welcher die organischen Verbindungen betrachtet werden können als bestehend aus binären unorganischen Verbindungen. So ist z. B. der Alkohol so zusammengesetzt, dass man ihn betrachten kann als bestehend aus überzeugendem Gas und Wasser, d. h. wenn man der ganzen Menge der Kohle, welche der Alkohol enthält, so viel Wasserstoff gibt, als erfordert wird, um überzeugendes Gas zu bilden, so bleibt noch so viel Wasserstoff übrig, dass dieser gerade hinreicht, mit der ganzen Sauerstoffmenge des Alkohols Wasser zu bilden. Man kann aber auch den Alkohol betrachten als bestehend aus gewöhnlichem Kohlenwasserstoffgas und Kohlensäure, d. h. wenn man dem ganzen Wasserstoffgehalt des Alkohols so viel Kohle gibt, als erfordert wird, um gewöhnliches Kohlenwasserstoffgas (Sumpfluft) zu bilden, so reicht die übrig bleibende Kohle genau hin, um mit der ganzen Sauerstoffmenge des Alkohols Kohlensäure zu bilden. Der Aether ist so zusammengesetzt, dass man ihn ebenfalls betrachten kann als eine Verbindung von überzeugendem Gas mit Wasser, aber mit weniger Wasser als im Alkohol; der Aether könnte mithin als ein erstes, der Alkohol als ein zweites Hydrat des überzeugenden Gases betrachtet werden. Da nun der Aether, d. h. dieses erste Hydrat des überzeugenden Gases, mit Säuren vollkommen neutrale Verbindungen, nemlich die säurehaltenden Aetherarten, bildet, so würde das überzeugende Gas in die Reihe der Salzbasen aufzunehmen seyn, wenn man den Aether wirklich als eine Verbindung von überzeugendem Gas und Wasser betrachten wollte. — Sämmtliche Aetherarten werden durch die Einwirkung von Säuren, und zwar sowohl von Sauerstoffsäuren als von Wasserstoffsäuren, auf Alkohol hervorgebracht. 1) Stärkere Sauerstoffsäuren, wie Schwefelsäure, Phosphorsäure, Arseniksäure, entziehen dem Alkohol blos einen Theil Wasser oder vielmehr einen Theil Sauerstoff und Wasserstoff in dem Ver-

hältniss, in welchem beide Wasser bilden, und erzeugen auf diese Weise den *eigentlichen Aether*, der mit der Säure, welche ihn bilden half, keine Verbindung eingeht, und, wie bereits erwähnt wurde, von dem Alkohol bloß durch einen geringeren Wassergehalt sich unterscheidet. — 2) Schwächere Sauerstoffsäuren, wie Oxalsäure, die bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Alkohol sich bildende untersalpetrige Säure, mehrere vegetabilische Säuren, wie Essigsäure, Ameisensäure, Citronensäure, Benzoëssäure u. s. f. verbinden sich einem Theil nach mit dem bei ihrer Einwirkung auf Alkohol erzeugten eigentlichen Aether, werden durch denselben neutralisirt, und stellen in dieser Verbindung diejenigen Aetherarten dar, welche man von dem eigentlichen Aether durch den Namen *Naphtha* bisweilen unterscheidet. — 3) Die Wasserstoffsäuren endlich, wie Salzsäure, Brom- und Jod-Wasserstoffsäure, entziehen dem Alkohol seinen ganzen Wassergehalt, oder vielmehr seinen ganzen Sauerstoffgehalt in Verbindung mit so viel Wasserstoff, als zur Bildung von Wasser erfordert wird, d. h. sie zersetzen den Alkohol in überzeugendes Gas und Wasser, treten mit ersterem in Verbindung, und stellen in dieser Verbindung ätherartige Substanzen dar, die man ebenfalls bisweilen durch den Namen *Naphtha* von dem eigentlichen Aether unterscheidet. Der eigentliche Aether, dessen Natur immer dieselbe ist, er mag durch Einwirkung von Schwefelsäure oder von Phosphorsäure oder von Arseniksäure u. s. f. auf Alkohol entstanden seyn, kann mithin, gerade wie der Alkohol selbst, als ein Hydrat des Kohlenwasserstoffs betrachtet werden, man könnte seine Zusammensetzung mit derjenigen eines Hydrats einer Salzbasis, z. B. von Kalihydrat vergleichen; die Naphthen n^o. 2 können ihrer Zusammensetzung nach mit der von wasserhaltigen Salzen, (Essignaphtha z. B. kann als wasserhaltiger essigsaurer Kohlenwasserstoff betrachtet werden) und die Naphthen n^o. 3 mit der von wasserfreien Salzen (die Salzsäurenaphtha z. B. kann man als salzsauren Kohlenwasserstoff betrachten) verglichen werden.

Der Rohrzucker lässt sich als eine Verbindung von Kohlensäure und Aether, der Traubenzucker als eine Verbindung von Kohlensäure und Alkohol betrachten; der Traubenzucker würde daher bei der Gährung bloß in seine Be-

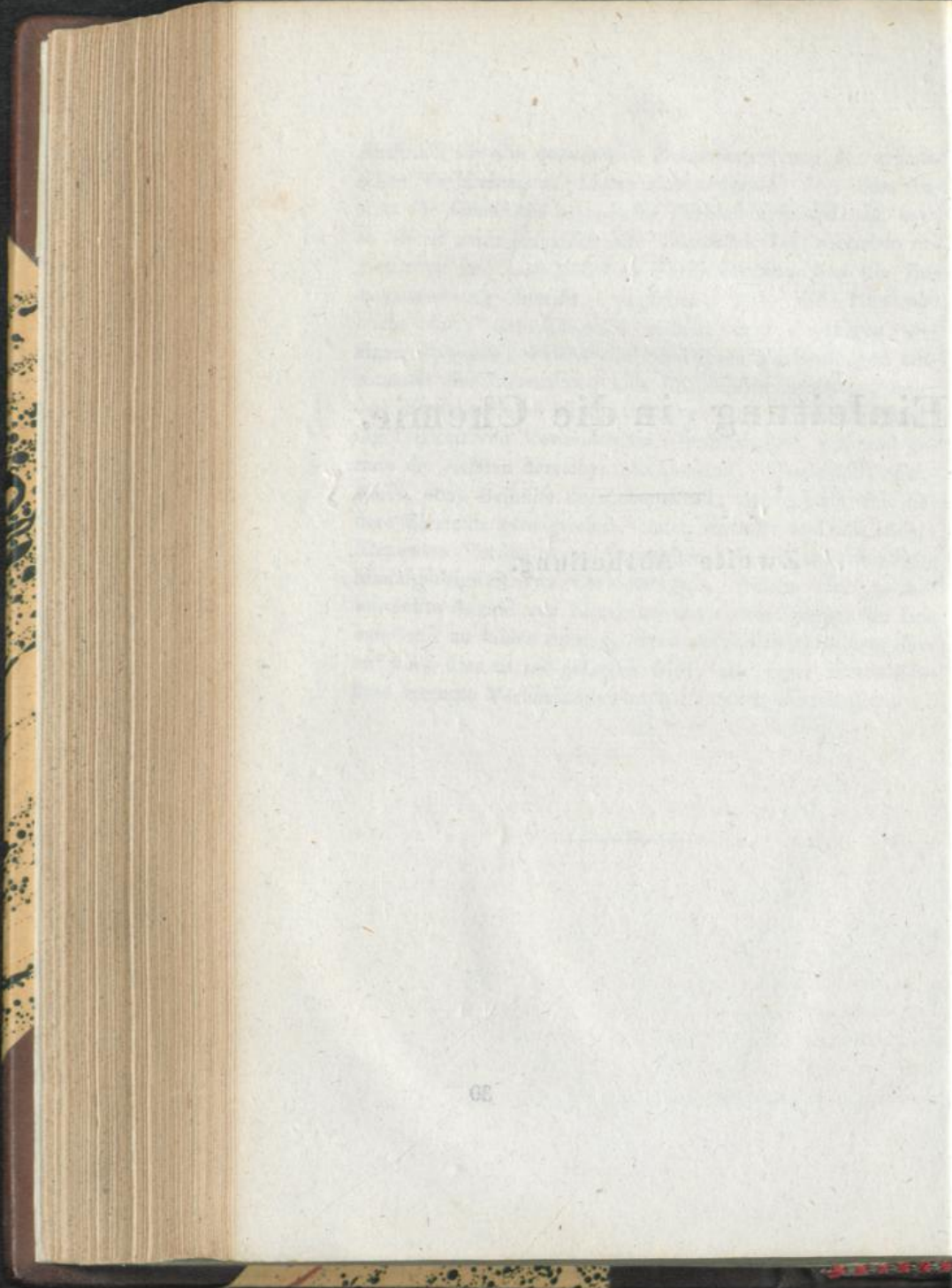
standtheile — Kohlensäure und Alkohol — zerfallen, während der Aether des Rohrzuckers noch Wasser aufnehmen müsste, um sich in Alkohol zu verwandeln. Sowohl der Rohrzucker, als der Traubenzucker würde daher auch als aus drei binären Verbindungen, nemlich aus überzeugendem Gas, Wasser und Kohlensäure bestehend, und daher als ein Hydrat des kohlensauren Kohlenwasserstoffs, d. h. als eine wasserhaltige salzartige Verbindung betrachtet werden können, in welcher die Kohlensäure die Säure, das überzeugende Gas aber die Basis seyn würde. Ueberhaupt würden also die keinen Stickstoff enthaltenden organischen Verbindungen betrachtet werden können als zusammengesetzt aus Wasser, überzeugendem Gas, Kohlenwasserstoffgas, Kohlenoxyd- und kohlensaurem-Gas in verschiedenen Verhältnissen.

Solche Ansichten sind sehr interessant, insofern sie oft eine leichte Uebersicht über die quantitative Zusammensetzung der organischen Verbindungen geben, und insofern sich aus solchen Betrachtungen unmittelbar ergibt, welche Producte bei der Zersetzung organischer Verbindungen unter gewissen Umständen erhalten werden können. Aber man würde gewiss zu weit gehen, wenn man behaupten wollte, dass wirklich alle organische Verbindungen aus solchen binären Verbindungen zusammengesetzt seyen, und es würde sich überdiess in den meisten Fällen nicht mit einiger Wahrscheinlichkeit bestimmen lassen, aus welchen bestimmten binären Verbindungen die organische als zusammengesetzt zu betrachten sey, da man die Elemente auf verschiedene Weise gruppieren kann, und bei verschiedenen Umständen wirklich verschiedene binäre Verbindungen durch Zersetzung der organischen erhalten werden. Da man übrigens (vergl. S. 445.) aus überzeugendem Gas Essigäther, und aus diesem Essigsäure und Alkohol, da man ferner aus Cyansäure, Ammoniak und Wasser, Harnstoff darstellen kann, so ist die angeführte Ansicht doch wohl mehr, als ein blosser bequemer

Ausdruck für die quantitative Zusammensetzung der organischen Verbindungen. Liesse sich erweisen, dass diese Ansicht für sämtliche organische Verbindungen zulässig sey, so würde zwar jedenfalls alle Verschiedenheit zwischen organischen und unorganischen Verbindungen, was die Zusammensetzung betrifft, wegfallen, aber die Thatsache bliebe doch unverkümmert stehen, dass diejenigen wenigen Elemente, welche allein bei ihren Verbindungen miteinander der Lebenskraft eine Einwirkung gestatten, unter dem Einfluss dieser Kraft eine ganz ausserordentliche Mannigfaltigkeit von Verbindungen hervorbringen, während gerade die meisten derselben (Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff), ohne Beihülfe der Lebenskraft, weniger als viele andere Elemente geneigt sind, unter einander und mit andern Elementen Verbindungen einzugehen. Die ausserordentliche Mannigfaltigkeit von Verbindungen, welche eine so beschränkte Anzahl von Elementen unter dem Einfluss der Lebenskraft zu bilden vermag, weist auf das Bestimmteste darauf hin, dass es nie gelingen wird, alle unter ihrem Einfluss erzeugte Verbindungen auch künstlich darzustellen.

Einleitung in die Chemie.

Zweite Abtheilung.



Einleitung in die Chemie

32



Intensität der Affinität; bestimmte Verhältnisse, in denen sich die Körper mit einander verbinden.

Es wurden in dem Bisherigen die allgemeinen chemischen Verhältnisse der Elemente zu einander, ihre Analogien und Verschiedenheiten; die wichtigsten ihrer (binären) Verbindungen betrachtet; es wurde die Verschiedenheit zwischen den unorganischen und organischen Verbindungen auseinander gesetzt. Vor Allem sind nun einige sehr wichtige Fragen zu erörtern, von welchen ich folgende voranstelle:

Muss die Kraft, welche die Verbindungen und Trennungen der Körper bewirkt, d. h. die Affinität, als eine ihrer Intensität nach in verschiedenen Fällen verschiedene angenommen werden, und beruhen alle Erscheinungen von Trennung auf einer solchen Verschiedenheit in der Intensität der Affinität?

Die Verbindung heterogener Körper zu neuen gleichartigen Ganzen und die Trennung gleichartiger Körper in sichtbar verschiedene Körper macht, wie bereits (S. 36¹) bemerkt wurde, das *Wesen* der Chemie aus. Diese Trennung ist immer eine Folge neuer Verbindungen; entweder wird sie nemlich dadurch bewirkt, dass ein ponderabler Körper sich mit dem einen der Bestandtheile des zusammengesetzten Körpers verbindet und den andern in Freiheit setzt, oder dadurch, dass der imponderable Wärmestoff sich mit dem einen der Bestandtheile verbindet, ihn verflüchtigt, wobei dann der andere, fixere, zurückbleibt, oder auch durch die Anziehungskraft der entgegengesetzten Elektricitäten. — So wird die Kohle aus ihrer Verbindung mit Sauerstoff getrennt,

wenn man Kalium in kohlen-saurem Gas erhitzt, wobei Kali und Kohle entstehen; die Schwefelsäure wird von dem Kali geschieden, wenn man schwefelsaures Kali in Wasser auflöst und Barytwasser zusetzt, wobei unauflöslicher schwefelsaurer Baryt sich ausscheidet und Kali im Wasser gelöst bleibt; so wird Schwefelsäure von Alaunerde getrennt, wenn man die Verbindung beider glüht, wobei Schwefelsäure (die dabei zum Theil selbst zersetzt wird) überdestillirt und Alaunerde zurückbleibt; so trennt sich endlich ein Theil Sauerstoff von dem Mangansuperoxyd, wenn man dasselbe glüht; ein anderer Theil Sauerstoff entweicht erst dann, wenn man das rückständige Manganoxyd mit Schwefelsäure kocht, wobei schwefelsaures Manganoxydul entsteht; die letzte Portion Sauerstoff aber, nemlich die, welche das Manganoxydul noch enthält, kann bloß dadurch entfernt werden, dass man dasselbe mit einem einfachen Körper erhitzt, wobei dieser entweder mit dem Mangan und dem Sauerstoff zu gleicher Zeit sich verbindet, wie z. B. der Schwefel, oder bloß mit dem Sauerstoff, wie die Kohle; in dem ersteren Fall entsteht schweflige Säure, welche als Gas entweicht, und Schwefelmangan, welches zurückbleibt, in dem letzteren kohlen-saures Gas und metallisches Mangan, das nur Spuren von Kohle mit sich verbunden enthält.

Die Frage drängt sich nun natürlich auf: Werden diese und ähnliche Zersetzungen durch eine Verschiedenheit in der Grösse der Affinität bewirkt, welche zwei Körper gegen einen dritten äussern?

Dass die Intensität der Affinität in verschiedenen Fällen eine verschiedene sey, wird durch eine Menge von That-sachen bewiesen. Die Oxyde der sogenannten edlen Metalle werden sämmtlich durch blosse Hitze zersetzt, während die Oxyde der unedlen Metalle ihren Sauerstoff auch bei der höchsten Temperatur nicht fahren lassen; der Sauerstoff ist also offenbar mit den edlen Metallen durch eine viel schwächere Kraft verbunden als mit den unedlen, was auch daraus erhellt, dass die unedlen Metalle die Oxyde der edlen aus ihren Auflösungen metallisch niederschlagen, indem sie sich

mit dem Sauerstoff derselben verbinden. Aus der schwefelsauren Alaunerde, nicht aber aus dem schwefelsauren Kali wird in der Glühhitze die Schwefelsäure, aus dem kohlen-sauren Kalk, nicht aber aus dem kohlen-sauren Kali die Koh-lensäure ausgetrieben, woraus erhellt, dass die Schwefel-säure zu dem Kali und die Kohlensäure zu dem Kali eine grössere Affinität hat, als die Schwefelsäure zu der Alaunerde und die Kohlensäure zu dem Kalk, da dieselbe Kraft, nemlich die höhere Temperatur, welche dadurch, dass sie diese Säuren in den gasförmigen Zustand zu versetzen strebt, der Affinität entgegenwirkt, die Affinität in den angeführten Fällen bei der Alaunerde und dem Kalk, nicht aber bei dem Kali zu besiegen vermag.

Wenn es nun aber gleich entschieden ist, dass ein Körper mit einem andern durch eine grössere Kraft — grössere Affinität — verbunden seyn kann, als mit einem dritten, so ist man auf der andern Seite durchaus nicht berechtigt, *alle* Erscheinungen von Trennung der Körper aus einer solchen verschiedenen Grösse der Verwandtschaft zu erklären, vielmehr werden diese Trennungen in der Regel durch ganz andere Umstände bedingt, und zwar in einem solchen Grade, dass es ganz so aussieht, als sey die verschiedene Grösse der Verwandtschaft, wenn überhaupt eine solche statt findet, durchaus ohne Einfluss auf den Erfolg.

Diese Umstände sind vorzüglich folgende:

1) *Die verschiedene Auflöslichkeit der Körper.*

Sehr viele Verbindungen der Körper erfolgen unter Vermittlung von Flüssigkeiten, namentlich von Wasser; wenn nun A mit B eine im Wasser lösliche, C mit B aber eine im Wasser unlösliche Verbindung bildet, so tritt, beim Conflict von AB mit C, B mit C in Verbindung, und BC scheidet sich aus, während A im Wasser gelöst bleibt, oder, wenn es für sich im Wasser unauflöslich ist, ebenfalls sich ausscheidet.

Beispiele: Im Wasser gelöstes schwefelsaures Kali und Ba-

rytwasser: schwefelsaurer Baryt scheidet sich aus, und Kali bleibt gelöst. — Im Wasser gelöste schwefelsaure Alaunerde und Barytwasser: sowohl schwefelsaurer Baryt als Alaunerde scheiden sich aus, weil beide im Wasser unauflöslich sind.

Ist die Verbindung zwischen B und C nur *schwerlöslich* im Wasser, so scheidet sich anfangs entweder gar kein BC oder nur eine gewisse Menge davon aus, welche sich vermehrt im Verhältniss, als das Wasser durch Abdampfen sich vermindert. — Setzt man Schwefelsäure zu in Wasser gelöstem salpetersaurem Kalk, so scheidet sich, bei grosser Wassermenge, anfangs gar nichts aus; bei geringerer Wassermenge krystallisirt bald etwas schwefelsaurer Kalk heraus, dessen Menge sich beim Abdampfen vermehrt.

Ebenso, wenn zwei in einer Flüssigkeit gelöste Verbindungen AB und CD so beschaffen sind, dass ein Bestandtheil der einen Verbindung mit einem Bestandtheil der andern eine in dieser Flüssigkeit unlösliche Verbindung bilden kann, so entsteht diese Verbindung immer und die Bestandtheile tauschen sich gegen einander aus. Dieser Austausch der Bestandtheile findet sogar statt, wenn nur eine *weniger auflösliche* Verbindung entstehen kann, als eine von denen ist, welche mit einander in Conflict treten. Beispiel: Im Wasser gelöster salpetersaurer Kalk vermischt mit im Wasser gelöstem kohlen-saurem Kali: es wird im Wasser unlöslicher kohlen-saurer Kalk niedergeschlagen und salpetersaures Kali bleibt gelöst. Alle im Wasser unlöslichen Salze lassen sich daher auf die Weise darstellen, dass man die Basis und die Säure des unauflöslichen Salzes beziehungsweise mit einer solchen Säure und Basis verbindet, mit welcher sie im Wasser lösliche Salze bildet, und dass man dann diese Salze in Wasser gelöst mit einander vermischt. Ganz auf dieselbe Weise lassen sich die im Wasser *schwerlöslichen* Salze darstellen, nur muss man hier die etwa vorhandene zu grosse Wassermenge durch Abdampfen vorher entfernen.

Aus solchen Erfolgen nun hat man (vergl. S. 45.) auf

eine Verschiedenheit in der *Grösse* oder *Intensität* der Affinität geschlossen; namentlich wenn AB durch C zersetzt wird, und AC und B entsteht (sogenannte einfache Wahlverwandschaft) sagte man: C habe zu A eine grössere Verwandschaft als B zu A; ebenso: wenn aus AB und CD, AC und BD entstehen, (sogen. doppelte Wahlverwandschaft) sagte man: die *Summe* der Verwandschaften von A zu C und von B zu D sey grösser als die *Summe* der Verwandschaften von A zu B und von C zu D. Dieser Schluss ist aber offenbar ganz irrig, denn der Erfolg hängt ja *blos* von der relativen Auflöslichkeit der Verbindungen ab und lässt sich, wenn man diese unter den gegebenen Umständen kennt, im *Voraus* bestimmen, ohne dass man irgend eine Kenntniss von der relativen Grösse der Verwandschaften zu haben nöthig hat. Die Kohlensäure z. B. hat, wie vorhin gezeigt wurde, wirklich zum Kali eine grössere Affinität als zum Kalk. Wird aber zu wässrigem kohlen-saurem Kali Kalkwasser geschüttet, so schlägt sich kohlen-saurer Kalk nieder und reines Kali bleibt gelöst. Man hatte hieraus geschlossen, der Kalk habe zu der Kohlensäure eine grössere Affinität als das Kali, während doch offenbar der Erfolg einzig und allein durch die Unauflöslichkeit des kohlen-sauren Kalks in dem kalihaltigen Wasser bedingt wird.

2) Die Verschiedenheit der Temperatur.

Der Einfluss der Temperatur ist besonders dann sehr auffallend, wenn ein Körper durch eine höhere Temperatur verflüchtigt werden kann. Körper, die sonst mit sehr grossen Affinitäten begabt zu seyn scheinen, werden, wenn sie bei höheren Temperaturen flüchtig sind, durch andere fixere Körper, die sonst sehr schwache Affinitäten zu haben scheinen, aus ihren Verbindungen ausgetrieben. — So wird die Schwefelsäure aus ihrer Verbindung mit Natron durch Kieselsäure in starker Glühhitze ausgetrieben, während im Wasser gelöstes kieselsaures Natron durch Schwefelsäure zersetzt wird;

Kalium entzieht dem Eisen in der Rothglühhitze, Eisen dem Kalium in der Weissglühhitze den Sauerstoff.

Aber selbst innerhalb sehr enger Grenzen der Temperatur findet bisweilen ein entgegengesetzter Erfolg statt. — So zersetzen, bei Gegenwart von Wasser, *in der Kälte*, kohlensaurer Baryt und schwefelsaures Natron einander vollständig, es entsteht kohlensaures Natron und schwefelsaurer Baryt, während, in der Siedhitze des Wassers schon, kohlensaures Natron den schwefelsauren Baryt zersetzt.

Auch insofern hat die Temperatur einen sehr bedeutenden Einfluss, als die Verwandtschaften gewisser Körper bei gewissen Temperaturen ganz und gar schlafen und erst bei höheren thätig werden. — So zeigt die Kohle bei der gewöhnlichen Temperatur keine Einwirkung auf den Sauerstoff, daher kann sie die Phosphorsäure bei dieser Temperatur nicht zersetzen; erst bei einer höhern Temperatur, bei welcher die Verwandtschaft der Kohle zum Sauerstoff wirksam wird, tritt Zersetzung ein.

3) *Der gasförmige Zustand der Körper bei der gewöhnlichen Temperatur* ist ein weiteres Verhältniss, das auf die Zersetzung verbundener Körper einwirkt. Dieses Verhältniss fällt übrigens mit dem der höheren Temperatur insofern zusammen, als auch diese dadurch, dass sie gewisse Körper in den gasförmigen Zustand versetzt, Zersetzungs-Erscheinungen bewirkt, die ohne diesen Umstand nicht statt gefunden haben würden.

Diejenigen festen Verbindungen, welche einen bei der gewöhnlichen Temperatur gasförmigen Körper gebunden enthalten, werden daher durch fast alle Körper, welche eine Verwandtschaft zu dem andern Bestandtheil haben, zersetzt. — So werden die kohlensauern Salze durch fast alle Säuren zersetzt, vorausgesetzt, dass die frei werdende Kohlensäure ungehindert entweichen kann. Wird das Entweichen des kohlensauern Gases durch eine mechanische Kraft verhindert, giesst man z. B. auf Stücke von kohlensauerm Kalk in einem dicken gläsernen Gefäss eine verdünnte Säure und verschliesst hierauf die

Oeffnung luftdicht, so hört die Zersetzung des kohlensauren Kalks sehr bald auf.

4) Die *Geneigtheit einiger Körper, gewisse besondere Verbindungen zu bilden*, hat auch in manchen Fällen Einfluss auf den Erfolg der Zersetzung, den man irrigerweise geradezu einer Verschiedenheit in der Grösse der Affinität zugeschrieben hatte; namentlich die Neigung gewisser Basen, mit gewissen Säuren saure oder basische Salze zu bilden, die Neigung gewisser Basen, sich mit Säuren zu Doppelsalzen zu verbinden. — So zersetzt Weinsäure das neutrale schwefelsaure Kali, wegen der Geneigtheit des Kalis, sowohl mit der Weinsäure als mit der Schwefelsäure ein saures Salz zu bilden, wobei noch die Schwerlöslichkeit des sauren weinsauren Kalis die Zersetzung begünstigt; so werden Bittererde — und Manganoxydul — Salze durch Ammoniak nur unvollständig zersetzt, weil das Ammoniak, indem es einen Theil dieser Basen niederschlägt, mit der damit verbunden gewesenen Säure sich verbindet, und das so entstandene Ammoniaksalz mit einer bestimmten Menge des noch nicht zersetzten Bittererde — oder Manganoxydul — Salzes ein Doppelsalz bildet, *das durch freies Ammoniak nicht zersetzt wird*. Aus einer Auflösung der schwefelsauren Alaunerde dagegen wird alle Alaunerde durch überschüssiges Ammoniak niedergeschlagen, ungeachtet die schwefelsaure Alaunerde mit dem schwefelsauren Ammoniak ein im Wasser lösliches Doppelsalz bildet, denn dieses Doppelsalz wird durch Ammoniak in niederfallende Alaunerde und aufgelöst bleibendes schwefelsaures Ammoniak zersetzt.

Von solchen und andern, minder häufig als diese vorkommenden Umständen, von denen wir einige später noch erwähnen werden, hängen nun hauptsächlich die beim Conflict mehrerer Körper mit einander erfolgenden Zersetzungen ab. Es ist daher von der grössten Wichtigkeit, nicht blos zu wissen, welche Körper in dieser oder jener Flüssigkeit auflöslich oder unauflöslich sind, sondern auch die Gesetze zu kennen, nach welchen sich die Auflöslichkeit eines Körpers bei verschiedenen Temperaturen richtet. Wenig-

stens muss man sich damit im Allgemeinen bekannt machen, ob die Auflöslichkeit eines Körpers in einer Flüssigkeit, namentlich in Wasser, bei verschiedenen Temperaturen sich wenig oder bedeutend ändert, ob sie bei einer gewissen Temperatur unter der Siedhitze der Flüssigkeit ihr Maximum erreicht u. s. f. Es ist ferner aus derselben Rücksicht sehr wichtig, zu wissen, ob ein Körper durch die Wärme mehr oder weniger leicht verflüchtigt werden kann, ob er schon bei der gewöhnlichen Temperatur in isolirtem Zustand gasförmig erscheint u. s. f.

Es ergibt sich demnach aus dem Gesagten, dass man zwar allerdings in vielen Fällen berechtigt ist, eine verschieden grosse Verwandtschaft bei verschiedenen Körpern anzunehmen, dass aber die Verbindungen und Zersetzungen der Körper in sehr vielen Fällen nicht durch eine solche bestimmt werden.

Es fragt sich nun weiter: *Können sich die Körper, welche Verwandtschaft zu einander zeigen, in allen möglichen quantitativen Verhältnissen miteinander verbinden, oder ist eine Verbindung nur in wenigen bestimmten Verhältnissen möglich?*

Die Erfahrung lehrt, dass *beides* statt findet, wobei jedoch der sehr wichtige Unterschied eintritt, dass wenn eine Verbindung von a mit b oder auch von b mit a in allen möglichen Verhältnissen erfolgen kann, die Eigenschaften beider Körper sich in der Verbindung noch erkennen lassen, dass dagegen, wenn sich a mit b nur in Einem oder in wenigen Verhältnissen verbindet, die Eigenschaften beider Körper entweder gar nicht mehr in der Verbindung erkennbar sind, oder doch theilweise aufgehoben erscheinen. Die Kraft, welche Verbindungen der ersten Art bewirkt, ist auf jeden Fall eine ungleich schwächere als diejenige, welche Verbindungen der zweiten Art hervorbringt, wenn

sie nicht ihrem Wesen nach ganz von letzterer verschieden seyn sollte.

Bei der *ersten Art von Verbindung* kann sich entweder nur a mit b, nicht b mit a, oder a mit b und auch b mit a in allen möglichen Verhältnissen verbinden; so z. B. verbindet sich sowohl Weingeist mit Wasser, als Wasser mit Weingeist in jedem Verhältniss; Glaubersalz aber und Kohlensäure verbinden sich mit Wasser nicht in jedem Verhältniss, und wenn das Wasser unter gegebenen Umständen keine grössere Menge mehr aufnimmt, so sagt man, es sey mit diesen Körpern *gesättigt*. Dieser Sättigungspunkt ist aber nicht constant, sondern ändert sich mit der Temperatur und dem Druck; so löst Wasser von $+33^{\circ}$ die grösste Menge Glaubersalz auf; bei niedererer Temperatur und verstärktem Druck nimmt es mehr Kohlensäure auf, als bei höherer Temperatur und schwächerem Druck.

Bei der *zweiten Art von Verbindung* ist dieser Sättigungspunkt im Allgemeinen ganz unabhängig von der Temperatur und andern äussern Einflüssen, und wenn auch wirklich die Temperatur einen Einfluss auf denselben zu haben scheint, so ist dieses bloß insofern der Fall, als sich z. B. a mit b und mit 2b verbinden kann, die Verbindung $a+2b$ aber bei einer gewissen Temperatur in $a+b$ und b zersetzt wird, wobei aber dann immer diese Zersetzung *plötzlich* erfolgt, so dass z. B. nicht $a+2b$ durch $a+\frac{1}{10}b$, $a+\frac{1}{8}b$, $a+\frac{1}{5}b$ in $a+b$ übergeht. Durch die erste Einwirkung der Hitze wird freilich nicht die ganze Menge von $a+2b$ in $a+b$ zersetzt, sondern es bleibt ein Theil von $a+2b$ unzersetzt: der Theil aber, welcher zersetzt wird, verwandelt sich sogleich in $a+b$ und in b. Es entsteht also anfänglich ein Gemeng von $a+2b$ und $a+b$, welche beide Körper man auf verschiedene Weise, z. B. durch Krystallisation von einander trennen kann.

Die Verbindung des Kalis mit Schwefelsäure kann sehr gut

zur Erläuterung des Gesagten dienen. Wenn man Kali mit einer sehr grossen Menge von Schwefelsäure zusammenbringt, so entsteht eine chemische Verbindung, und diese Verbindung besteht, wenn man dann noch weitere Mengen von Schwefelsäure, bis ins Unendliche, zusetzt. Wird nun diese Flüssigkeit ins Sieden gebracht, so tritt dieses sehr nahe bei derselben Temperatur ein, bei welcher die *reine* Schwefelsäure siedet, der Ueberschuss der Säure entweicht, zuletzt aber geht keine Säure mehr fort, selbst wenn die Temperatur weit über den Siedepunkt der Schwefelsäure erhöht wird. Es bleibt jetzt saures schwefelsaures Kali zurück, welches bei anfangender Rothglühhitze wie ein Oel schmilzt. Erhitzt man nun dieses Salz bis zum starken Rothglühen, so entweicht eine neue Menge von Schwefelsäure und es bleibt neutrales schwefelsaures Kali zurück, das nun auch bei der stärksten Weissglühhitze seine Säure nicht verliert. — Die Säuremenge, welche bis zur Bildung des sauren schwefelsauren Kalis entwich, war durch eine sehr schwache Kraft mit diesem Salz verbunden, sie äusserte ihre sauren Eigenschaften ungeschwächt, siedete bei derselben Temperatur, wie nicht verbundene Säure, kurz die Verbindung war eine Verbindung der ersten Art. Die Säuremenge dagegen, welche sich aus dem sauren schwefelsauren Kali durch Hitze entwickelte, war durch eine viel stärkere Kraft mit dem neutralen schwefelsauren Kali verbunden, ihre sauren Eigenschaften äusserten sich zwar noch, aber weit schwächer, sie erforderte eine starke Rothglühhitze zu ihrer Verflüchtigung; kurz es war eine Verbindung der zweiten Art. — Endlich ist die Menge von Säure, welche das neutrale schwefelsaure Kali zurückhält, durch eine noch grössere Kraft gebunden, indem sie selbst bei der Weissglühhitze nicht entweicht; ihre sauren Eigenschaften sind in dieser Verbindung gänzlich vernichtet (neutralisirt), es ist wiederum eine Verbindung der zweiten Art, jedoch hinsichtlich der Stärke von der zuvor erwähnten verschieden.

Sofern nun der Unterschied der beiden Arten von Verbindung bloss auf einer verschiedenen Intensität einer und derselben Kraft (Affinität) beruhen sollte, würde man, da auch bei der zweiten Art von Verbindung wirklich diese Kraft

ungleich stark wirken kann, da sie die Eigenschaften der sich verbindenden Körper mehr oder weniger vollständig aufhebt, einen Uebergang von der einen Art von Verbindung in die andere anzunehmen sich berechtigt halten können, wenn nicht auf der andern Seite der grosse Unterschied statt fände, dass während bei der ersten Art von Verbindung, in allen den Fällen, wo nicht *beide* Körper in allen Verhältnissen sich mit einander verbinden können, äussere Umstände, namentlich Temperatur, Druck, die Menge des einen Körpers *ganz allmählig* vermindern oder vermehren, bei der andern Art dieses *sprungweise* geschieht. Dieser Umstand macht es daher sehr wahrscheinlich, dass wenn auch die Kraft, welche beide Arten von Verbindungen bewirkt, ihrem Wesen nach dieselbe seyn sollte, die zweite Art doch Erscheinungen in ihrem Gefolge haben müsse, welche bei der ersten Art nicht statt finden.

Diese Verbindungen der zweiten Art sind es nun, welche uns durch ihre merkwürdige Gesetzmässigkeit vorzugsweise interessiren. Sie unterscheiden sich von blossen Gemengen oder von den losen Verbindungen der ersten Art, ausser dem schon Angeführten, vorzüglich durch folgende Merkmale:

1) Bei einer chemischen Verbindung der zweiten Art können *zwei* Sättigungspunkte vorkommen, indem a mit b, und b mit a gesättigt seyn kann, und dadurch verschiedene Verbindungen hervorgebracht werden. Zwischen diesen beiden Verbindungen können dann allerdings noch mehrere bestimmte Verbindungen statt finden. Löst man dagegen z. B. ein Salz in Wasser auf, so kann zwar das Wasser mit Salz gesättigt werden, d. h. so viel Salz aufgelöst halten, dass keine weitere Menge Salz sich auflöst, aber theils wird sich dieser Sättigungspunkt mit der Temperatur ändern, theils kann das Salz nicht auch mit Wasser gesättigt werden, vielmehr kann die gesättigte Salzauflösung jede beliebige Menge von Wasser mit sich verbinden. Bei einer solchen Verbindung der

ersten Art gibt es also nur *einen* Sättigungspunkt, der noch überdiss von der Temperatur abhängig ist.

2) Die innigeren Verbindungen (Verbindungen der zweiten Art) krystallisiren gewöhnlich als Ganze aus Auflösungen heraus. — Wenn man z. B. Kali mit überschüssiger Salpetersäure zusammenbringt, so krystallisirt neutrales salpetersaures Kali aus der Auflösung heraus, die übrige Salpetersäure bleibt flüssig und lässt sich vom salpetersauren Kali (Salpeter) abdestilliren. Hier bildete also das Kali blos mit einer bestimmten Menge Salpetersäure eine Verbindung zweiter Art, alle übrige Säure bildete mit dem salpeterhaltigen Wasser eine lose Verbindung, eine Verbindung der ersten Art.

3) Eine innige Verbindung unterscheidet sich von einem blossen Gemenge dadurch, dass sie *als Ganzes* Verbindungen einzugehen fähig ist. Wenn man z. B. 32 Theile schweflige Säure mit 40 Theilen Schwefelsäure, beide mit Wasser verbunden, mengt, so befindet sich in diesem Gemenge von Säuren der Schwefel und Sauerstoff in demselben Verhältniss, wie in der Unterschweifelsäure. Sättigt man aber diese Säuren mit Kali, so bildet sich nicht unterschweifelsaures Kali, sondern zweierlei wesentlich von einander und von dem unterschweifelsauren Kali verschiedene Salze, während die Unterschweifelsäure mit Basen nur einerlei Art von Salzen gibt, die von den schwefligsauren und den schwefelsauren auf eine merkwürdige Weise verschieden sind.

4) Endlich gibt die Gesetzmässigkeit der Verbindungen selbst ein Mittel an die Hand, die innigen Verbindungen von den blossen Gemengen zu unterscheiden. Diese Gesetzmässigkeit besteht in Folgendem:

Wenn sich a mit verschiedenen Mengen von b verbindet, und p die geringste Menge von b bezeichnet, welche mit a verbunden ist, so sind $1\frac{1}{3}p$, $1\frac{1}{2}p$, $2p$, $2\frac{1}{2}p$, $3p$, $4p$, $5p$ die Zahlen, welche die Mengen von b in den übrigen Verbindungen von a und b im Allgemeinen ausdrücken. Die Erfahrung zeigt, dass alle Verbindungen der zweiten

Art, d. h. alle innigeren Verbindungen diesem Gesetz gehorchen.— Ich will nur einige Beispiele anführen: Der Schwefel verbindet sich mit Sauerstoff in 4 Verhältnissen, die sich, bei gleich bleibender Menge des Schwefels, verhalten wie $1:2:2\frac{1}{2}:3$, der Stickstoff in 5 Verhältnissen, die sich verhalten wie $1:2:3:4:5$, das Chlor in 4 Verhältnissen, die sich verhalten = $1:4:5:7$, das Kalium mit dem Schwefel in 5 Verhältnissen, die sich verhalten = $1:2:3:4:5$; das Kali mit der Kohlensäure in 3 Verhältnissen, die sich verhalten = $1:1\frac{1}{2}:2$ u. s. f.

Verbinden sich gasförmige Körper mit einander, so tritt zu der erwähnten Gesetzmässigkeit noch eine weitere hinzu; die *Volumina* nemlich der sich verbindenden Gase stehen immer in einem sehr einfachen Verhältniss zu einander.— So verbindet sich 1 Vol. Sauerstoffgas mit 2 Volum. Wasserstoffgas zu Wasser; 1 Volumen Stickgas mit $\frac{1}{2}$, 1, $1\frac{1}{2}$, 2, $2\frac{1}{2}$ Vol. Sauerstoffgas zu Stickoxydul, Stickoxyd, untersalpetriger Säure, salpetriger Säure, Salpetersäure; 1 Vol. Stickgas mit 3 Vol. Wasserstoffgas zu Ammoniak u. s. f. Bei gasförmigen Körpern springt, wenn eine Verbindung nur in Einem Verhältniss möglich ist, die Gesetzmässigkeit dieser Verbindung sogleich in die Augen, weil die Volumina der sich verbindenden Körper in einem ganz einfachen Zahlenverhältniss zu einander stehen; bei nicht gasförmigen Körpern dagegen lässt sie sich unmittelbar nicht erkennen, wohl aber daran, dass wenn man sich jeden einzelnen der Körper mit einem und demselben dritten Körper verbinden lässt, die Mengen dieses dritten Körpers in einem einfachen Zahlenverhältniss stehen. So wird also, wie ich schon bemerkt habe, diese Gesetzmässigkeit selbst als Kriterium benützt werden können, ob eine Verbindung eine innige, d. h. eine Verbindung der zweiten Art sey, wenn es an andern Kriterien fehlt. — Die Metalle z. B. lassen sich in allen möglichen Verhältnissen zusammenschmelzen, die Gasarten in allen Verhältnissen mit einander mengen, auch solche, die gar keine Affinität gegen einander

zeigen; in solchen Fällen ist es daher oft äusserst schwierig zu entscheiden, ob eine gewisse Zusammensetzung eine innige oder eine lose Verbindung oder gar ein blosses Gemenge sey. Es kommt z. B. eine Verbindung von Silber und Quecksilber in der Natur vor, die man desswegen für eine Verbindung der zweiten Art erklärt (und wohl mit Grund), weil das Silber und Quecksilber der Verbindung gleiche Sauerstoffmengen aufnehmen, wenn sich ersteres zu Oxyd, letzteres zu Oxydul oxydirt. — Die atmosphärische Luft verhält sich ganz wie ein Gemenge von Sauerstoffgas und Stickgas: weil sie aber, wenigstens ziemlich nahe, 4 Volum. Stickgas auf 1 Vol. Sauerstoffgas enthält, so haben sie Mehrere für eine chemische Verbindung von Stickgas und Sauerstoffgas angesprochen.

Mischungs-

Mischungsgewicht; atomistische Theorie.

In einer binären chemischen Verbindung, deren Zusammensetzung bekannt ist, kann das Gewicht des einen Bestandtheils durch jede beliebige Zahl ausgedrückt werden; ist diese Zahl aber einmal bestimmt, so ist damit auch die Zahl bestimmt, welche das Gewicht des andern Bestandtheils ausdrückt. Man kann z. B. in dem Wasser das Gewicht des Wasserstoffs (oder das Gewicht des Sauerstoffs) = 1 oder jeder andern beliebigen Zahl gleich setzen, und bestimmt dann, aus der bekannten Zusammensetzung des Wassers, das Gewicht des Sauerstoffs oder des Wasserstoffs durch die *Regel de Tri.* Das Wasser besteht aus 11.11 Th. Wasserstoff, und 88.89 Th. Sauerstoff; setzt man nun das Gewicht des Wasserstoffs = 1, so wird dadurch das Gewicht des Sauerstoffs zu 8 bestimmt, denn $11.11 : 88.89 = 1 : 8$; setzt man dagegen das Gewicht des Sauerstoffs = 1, so findet man das Gewicht des Wasserstoffs = 0.125; denn $11.11 : 88.89 = 0.125 : 1$. Setzt man in der Verbindung des Wasserstoffs mit dem Schwefel (im Schwefelwasserstoffgas) das Gewicht des Wasserstoffs wieder = 1, so findet man für das Gewicht des Schwefels die Zahl 16; denn das Schwefelwasserstoffgas besteht in 100 Th. aus 5.9 Wasserstoff und 94.1 Schwefel, aber $5.9 : 94.1 = 1 : 16$. Setzt man nun in der unterschwefligen Säure das Gewicht des Schwefels = 16, wie man es unter den angegebenen Bedingungen aus dem Schwefelwasserstoffgas bestimmt hat, so findet man für das Gewicht des Sauerstoffs wiederum die Zahl 8.

Wir wollen diese Resultate zusammenstellen :

- a) Wasserstoff : Sauerstoff = 1 : 8 (im Wasser)
- b) Wasserstoff : Schwefel = 1 : 16 (Schwefelwasserstoffgas)
- c) Schwefel : Sauerstoff = 16 : 8 (unterschweflige Säure).

Alle diese Zahlen beziehen sich auf die bestimmte Zahl 1, die wir für den Wasserstoff angenommen haben.

Setzen wir, statt der Verbindung des Wasserstoffs mit dem Schwefel, die des Wasserstoffs mit der Kohle im öl-erzeugenden Gas, in welchem 85.5 Kohle mit 14.5 Wasserstoff verbunden sind, und statt der Verbindung des Schwefels mit dem Sauerstoff, die der Kohle mit dem Sauerstoff im Kohlenoxydgas, in welchem 42.9 Kohle mit 57.1 Sauerstoff verbunden sind, und setzen wir immer das Gewicht des Wasserstoffs = 1, so erhalten wir

$$14.5 : 85.5 = 1 : 6$$

$$42.9 : 57.1 = 6 : 8, \text{ d. h.}$$

b') Wasserstoff : Kohle = 1 : 6 (im ölbildenden Gas)

c') Kohle : Sauerstoff = 6 : 8 (im Kohlenoxydgas)

Schon diese wenigen Thatsachen führen also zu dem höchst merkwürdigen Resultat, dass das Gewicht des Sauerstoffs immer gleich gross, nemlich = 8 gefunden wird, es mag nun aus dem Wasser, oder aus der unterschwefligen Säure, oder aus dem Kohlenoxydgas bestimmt werden, wenn nur eine jede der Verbindungen, aus welchen man dieses Gewicht bestimmt, sich auf das = 1 gesetzte Gewicht des Wasserstoffs unmittelbar oder mittelbar bezieht. In den angegebenen Fällen bezieht sich das aus einer Verbindung bestimmte Gewicht des Sauerstoffs auf das = 1 gesetzte Gewicht des Wasserstoffs *unmittelbar* bei dem Wasser; *mittelbar* bei der unterschwefligen Säure und dem Kohlenoxydgas; bei ersterer, insofern zuerst das Gewicht des Schwefels aus dem Schwefelwasserstoffgas bestimmt wurde, dessen Wasserstoff = 1 gesetzt worden war, und das so gefundene Gewicht des Schwefels in die unterschweflige Säure übergetragen wurde; bei letzterem, insofern auf dieselbe Weise mit dem Gewicht der Kohle verfahren wurde. Es ist klar, dass wenn man bei der Bestimmung des Gewichts des Schwefels oder der Kohle aus dem Schwefelwasserstoffgas oder ölbil-

denden Gas, irgend verschiedene, überhaupt beliebige Zahlen für das Gewicht des Wasserstoffs annehmen, und die so bestimmten Gewichte des Schwefels und der Kohle in die unterschweifige Säure und das Kohlenoxydgas substituiren würde, keine andere, als eine rein zufällige Beziehung zwischen den so bestimmten Gewichtszahlen des Sauerstoffs statt finden könnte.

Zu demselben Resultat gelangt man, wenn man *von irgend einer andern Verbindung* ausgeht. Setzt man z. B. im Chlorkalium die Menge des Chlors = 1, so wird dadurch die Menge des Kaliums bestimmt. Wird dann die für das Kalium gefundene Zahl in die Verbindung des Kaliums mit Sauerstoff substituirt, so erhält man die Gewichtszahl für den Sauerstoff, die sich mithin auf die = 1 gesetzte Gewichtszahl des Chlors bezieht. Man findet nun ebenso, dass wirklich in dem Chloroxydul das Chlor mit dem Sauerstoff in dem Verhältniss von 1 zu der auf die angegebene Weise für den Sauerstoff gefundenen Zahl verbunden ist. Setzt man ferner in der Salzsäure das Gewicht des Chlors wieder = 1, und bestimmt hieraus das Gewicht des Wasserstoffs, so findet man gleichfalls, dass die so für den Sauerstoff und Wasserstoff gefundenen Zahlen *in demselben Verhältniss* zu einander stehen, wie die Mengen des Sauerstoffs und Wasserstoffs in dem Wasser.

Aus den erwähnten Verhältnissen nun, die ganz allgemein sind und nicht bloß für die wenigen aufgeführten Fälle passen, entwickelt sich der Begriff des *Mischungsgewichtes*. Jeder Körper nemlich geht mit einem ihm eigenthümlichen Gewicht in alle Verbindungen ein, wenn diese sämmtlich in Zahlen dargestellt werden, die sich auf ein, einer bestimmten aber willkürlich anzunehmenden Zahl gleich gesetztes Gewicht eines Körpers beziehen; dieses eigenthümliche Gewicht nennt man das *Mischungsgewicht* des Körpers. In dem Wasser setzten wir den Wasserstoff = 1, und fanden den Sauerstoff hieraus = 8, den

Schwefel = 16, die Kohle = 6, indem wir in dem Schwefelwasserstoffgas und dem ölbildenden Gas den Wasserstoff wieder = 1 setzten: 8 Sauerstoff verbinden sich aber mit

16 } Schwefel
6 } Kohle

, und wir hätten sogar nicht einmal nöthig gehabt, die unterschweflige Säure und das Kohlenoxydgas zu analysiren, um zu finden, in welchem Verhältniss der Sauerstoff mit dem Schwefel und der Kohle in diesen Zusammensetzungen verbunden ist, wenn wir im voraus bestimmt wissen könnten, dass in der unterschwefligen Säure und dem Kohlenoxydgas ein einziges (nicht mehrere oder wenigere) Mischungsgewicht von Schwefel oder Kohle mit 1 M. G. Sauerstoff verbunden sey. Ebenso braucht man z. B. blos das Verhältniss des Kaliums zum Sauerstoff im Kali zu bestimmen, um zu finden, in welchem Verhältniss das Kalium mit Schwefel sich verbindet. 8 Sauerstoff (das Mischungsgewicht des Sauerstoffs) bilden mit 39.2 Kalium Kali, und ebenso bilden 16 Schwefel (das Mischungsgewicht des Schwefels) mit diesen 39.2 Kalium, einfach Schwefelkalium.

Da nun aber die Elemente in der Regel sich nicht blos in einem einzigen, sondern in mehreren Verhältnissen, jedoch, wie wir gesehen haben, nach bestimmten, sehr einfachen Gesetzen, mit einander verbinden, so wird nur eine einzige von den mehrfachen Verbindungen, welche ein Element mit einem andern bildet, aus je einem Mischungsgewicht beider Elemente zusammengesetzt seyn können, die übrigen werden 2, 3 oder mehr Mischungsgewichte des einen Elements auf 1 Mischungsgewicht des andern Elements enthalten. Es wird auch bisweilen der Fall eintreten können, dass 1 Mischungsgewicht eines Elements sich gar nicht mit einem Mischungsgewicht eines andern verbindet, sondern dass sich ein Mischungsgewicht des einen Elements mit 2 oder 3 u. s. f. Mischungsgewichten des andern Elements, oder dass 2, 3 u. s. f. Mischungsgewichte des ersten Elements sich

mit einem Mischungsgewicht des andern Elements verbinden. Belege hiefür liefert die Verbindung des Schwefels mit Kohlenstoff, des Stickstoffs mit Kohlenstoff und mit Chlor u. s. f.

Es wird jetzt vor Allem darauf ankommen, zu bestimmen, *in welcher Verbindung gleiche Mischungsgewichte beider Elemente oder überhaupt eine gewisse bestimmte Anzahl von Mischungsgewichten des einen Elements mit einer gewissen bestimmten Anzahl von Mischungsgewichten des andern Elements verbunden ist*; ist dieses einmal bestimmt, so ergibt sich dann von selbst, wie viele Mischungsgewichte des einen Elements mit einem oder mehreren Mischungsgewichten des andern Elements in den übrigen Verbindungen beider Elemente vereinigt vorkommen. Ebenso, wenn man das Mischungsgewicht eines Elements aus einer Verbindung, und das Mischungsgewicht eines andern Elements aus einer andern bestimmt hat, so ist damit zugleich auch bestimmt, wie viele Mischungsgewichte von jedem der beiden Elemente in der Verbindung, die sie selbst mit einander bilden, vereinigt sind, sobald die Zusammensetzung dieser Verbindung bekannt ist. Wenn z. B. das Mischungsgewicht des Wasserstoffs aus dem Wasser, und das des Stickstoffs aus dem oxydirten Stickgas bestimmt ist, so ergibt sich von selbst, wie viele Mischungsgewichte Wasserstoff und Stickstoff in dem Ammoniak mit einander vereinigt angenommen werden müssen. Das Resultat der Analyse des Ammoniaks zwingt uns dann zu einer ganz bestimmten Annahme hinsichtlich der *relativen* Anzahl von Mischungsgewichten Wasserstoff und Stickstoff, und nur insofern bleibt uns auch jetzt noch ein gewisser Spielraum, als wir entweder annehmen können, dass p Mischungsgewichte Wasserstoff mit q Mischungsgewichten Stickstoff, oder aber $n \times p$ M. G. Wasserstoff mit $n \times q$ M. G. Stickstoff verbunden seyen. Wenn für diesen Fall $p=3$, $q=1$, d. h. 3 M. G. Wasserstoff mit 1 M. G. Stickstoff verbunden sind, so ist z. B. auch die Annahme

gestattet, dass $2 \times 3 = 6$ M. G. Wasserstoff mit $2 \times 1 = 2$ M. G. Wasserstoff verbunden seyen.

Diese Bestimmung der Anzahl von Mischungsgewichten in einer Verbindung ist, wir dürfen uns dieses nicht verhehlen, an sich ziemlich willkürlich, und findet nach individuellen theoretischen Ansichten der Chemiker statt. Einige glauben derjenigen Bestimmungsweise den Vorzug einräumen zu müssen, die sich durch ihre Einfachheit vor andern auszeichnet, wobei aber bisweilen auch darüber ein Streit entstehen kann, welche Bestimmung die einfachere sey; während Andere sich vielmehr durch gewisse theoretische Ansichten und Analogieen bei dieser Bestimmung leiten lassen zu müssen glauben.

Wenn zwei Elemente, die in ihren Eigenschaften einander sehr entgegengesetzt sind, eine oder mehrere Verbindungen mit einander eingehen, so wird die Voraussetzung im Allgemeinen die einfachste seyn, dass in der *innigsten* Verbindung, die sie mit einander bilden, eine *gleiche* Anzahl von M. G. beider, und zwar 1 M. G. des einen mit 1 M. G. des andern vereinigt sey. Man wird also namentlich annehmen können, dass im Wasser ein Mischungsgewicht Wasserstoff mit einem Mischungsgewicht Sauerstoff verbunden sey, und dass in dem so äusserst leicht zersetzbaren Wasserstoffsperoxyd mehr als 1 M. G. Sauerstoff mit 1 M. G. Wasserstoff verbunden sey.

Ebenso wird man in der Chlorwasserstoffsäure (Salzsäure) 1 M. G. Wasserstoff mit 1 M. G. Chlor verbunden annehmen dürfen, weil die Chlorwasserstoffsäure die einzige, und zwar eine sehr innige Verbindung des Chlors mit dem Wasserstoff darstellt. Man wird dann, nach der Analogie, auch in den übrigen Wasserstoffsäuren eine gleiche Anzahl Mischungsgewichte des Radicals und des Wasserstoffs voraussetzen. So wären also schon die Mischungsgewichte des

Wasserstoffs, Sauerstoffs, Chlors, Broms, Jods, Fluors, Schwefels, Selens bestimmt.

Wenn ein Körper a mit verschiedenen Mengen eines andern Körpers b sich verbindet, so wird die einfachste Voraussetzung im Allgemeinen die seyn, dass in derjenigen Verbindung, welche die geringste Menge von b enthält, 1 Mischungsgewicht von a mit 1 M. G. von b verbunden sey, und dass in den übrigen wiederum 1 M. G. von a mit $1\frac{1}{2}$, 2, $2\frac{1}{2}$, 3, 4, 5 u. s. f. M. G. von b verbunden sey. — Die Kohle, der Stickstoff, bilden mit Sauerstoff verschiedene Verbindungen. Die innigste Verbindung von Sauerstoff und Kohle stellt das Kohlenoxydgas dar; man wird daher annehmen können, dass in ihr gleiche Mischungsgewichte beider Elemente verbunden seyen und dass mithin die Kohlensäure 1 M. G. Kohle und 2 M. G. Sauerstoff enthalte. Ebenso wird man in dem Stickoxydulgas, welches unter den Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs die geringste Menge Sauerstoff enthält, eine gleiche Anzahl M. G. Stickstoff und Sauerstoff annehmen dürfen, sofern in dieser Voraussetzung die übrigen Verbindungen eine sehr einfache fortlaufende Reihe bilden, indem dann 1 M. G. Stickstoff im Stickstoffoxyd mit 2, in der untersalpetrigen Säure mit 3, in der salpetrigen Säure mit 4, in der Salpetersäure mit 5 M. G. Sauerstoff verbunden ist. Bei dieser Bestimmungsweise wird dann allerdings die Rücksicht auf die grössere Innigkeit der Verbindung hintangesetzt, denn man hat Ursache, das Stickoxydgas für eine innigere Verbindung anzusehen, als das Stickoxydulgas, insofern bei den meisten Zersetzungen der Salpetersäure, Stickoxydgas zum Vorschein kommt, und dieses Gas durch eine brennende Kerze z. B. nicht zersetzt wird, während diese in Stickoxydulgas fast so lebhaft, wie in reinem Sauerstoffgas brennt.

Da das Bor und das Silicium mit Sauerstoff eine einzige Verbindung bilden, so würde die Voraussetzung, dass

in der Borsäure und Kieselsäure gleiche Mischungsgewichte Radical und Sauerstoff verbunden seyen, in dieser Hinsicht wenigstens die einfachste seyn, und damit wäre also das Mischungsgewicht des Bors und Siliciums bestimmt.

Der Phosphor bildet mit Sauerstoff Säuren, deren Sauerstoffmengen in einem etwas complicirten Verhältniss zu einander stehen. Die einfachste Annahme ist, dass in der phosphorigen Säure 1 M. G. Phosphor mit $1\frac{1}{2}$, in der Phosphorsäure aber mit $2\frac{1}{2}$ M. G. Sauerstoff verbunden sey. — Würde angenommen, dass in der phosphorigen Säure 1 M. G. Phosphor mit 1 M. G. Sauerstoff verbunden sey, so enthielte die Phosphorsäure $1\frac{2}{3}$ M. G. Sauerstoff auf 1 M. G. Phosphor. Dasselbe gilt für das Arsenik.

Auf diese Weise wären also die Mischungsgewichte aller nicht metallischen Elemente bestimmt, und damit zugleich auch die relative Anzahl der Mischungsgewichte in allen Verbindungen derselben unter einander einmal für immer fixirt.

Jetzt muss angenommen werden, dass z. B. im Ammoniak 3 M. G. Wasserstoff mit 1 M. G. Stickstoff, oder ein Vielfaches von 3 M. G. Wasserstoff mit einem Gleichvielfachen von 1 M. G. Stickstoff; in der Schwefelsäure 3 M. G. Sauerstoff mit 1 M. G. Schwefel; in der Chlorsäure 1 M. G. Chlor mit 5 M. G. Sauerstoff; in dem Schwefelkohlenstoff 1 M. G. Kohle mit 2 M. G. Schwefel; in dem Cyan 2 M. Kohle mit 1 M. G. Stickstoff; oder vielfache M. G. des einen Körpers mit gleichvielfachen M. G. des andern verbunden seyen u. s. f.

Was die Bestimmung der Mischungsgewichte der Metalle, welche mit Sauerstoff vorzugsweise Salzbasen bilden, betrifft, so ist die Annahme die einfachste, dass die stärkste Salzbasis 1 M. G. Metall auf 1 M. G. Sauerstoff enthalte. Hiernach bestehen die Alkalien und Erden, so wie alle eigentlichen Metalloxyde, die Salzbasen sind, und zwar die stärksten Salzbasen, wenn es deren mehrere gibt, also Zinkoxyd,

Bleioxyd, Quecksilberoxyd, Eisenoxydul, (nicht Quecksilberoxydul und Eisenoxyd) u. s. f. aus 1 M. G. Metall und 1 M. G. Sauerstoff, und die Mischungsgewichte dieser Metalle sind damit bestimmt. Die Mischungsgewichte derjenigen Metalle, welche mit Sauerstoff, neben Salzbasen, auch verschiedene Säuren bilden, könnten auch auf die Weise bestimmt werden, dass man in der Salzbasis gleiche Mischungsgewichte Metall und Sauerstoff annehmen würde; da jedoch diese Salzbasen in der Regel schwach sind, so lässt man sich häufiger durch die Analogie der Metall-Säure mit andern Säuren leiten. — So z. B. könnte man in dem Chromoxydul gleiche Mischungsgewichte Metall und Sauerstoff annehmen, dann würde die Chromsäure aus 1 M. G. Chrom und 2 M. G. Sauerstoff bestehen; man nimmt aber in der Chromsäure gewöhnlich, wie in der Schwefelsäure, 3 Mischungsgewichte Sauerstoff auf 1 M. G. Metall an, folglich in dem Chromoxydul $1\frac{1}{2}$ M. G. Sauerstoff. — Es ist nicht zu läugnen, dass hier, so wie in einigen andern Fällen, der Willkühr ein ziemlich freier Spielraum gegeben ist, insofern man auf verschiedene andere Umstände, die wir später betrachten werden, bei der Bestimmung der Anzahl der Mischungsgewichte in einer Verbindung Rücksicht nehmen will oder nicht.

Hat man einmal die Mischungsgewichte der Elemente, und damit auch die relative Anzahl dieser Mischungsgewichte in jeder binären Verbindung bestimmt, so folgt das Uebrige von selbst. Um nemlich die Mischungsgewichte der binären Verbindungen erster Ordnung zu finden, addirt man die Mischungsgewichte der Elemente, die entweder einfach oder mehrfach in einer solchen Verbindung vorkommen können. Das Mischungsgewicht des Wassers z. B. ist = 1 M. G. Sauerstoff + 1 M. G. Wasserstoff = 8 + 1 = 9; das M. G. des salzsauren Gases = 1 M. G. Chlor + 1 M. G. Wasserstoff = 35.4 + 1 = 36.4, das M. G. des Schwefelwasserstoffs = 1 M. G. Schwefel + 1 M. G. Wasserstoff = 16 + 1

$= 17$, das der unterschwefligen Säure $= 1$ M. G. Schwefel
 $+ 1$ M. G. Sauerstoff $= 16 + 8 = 24$, das der Schwefelsäure
 $= 1$ M. G. Schwefel $+ 3$ M. G. Sauerstoff $= 16 + 3 \times 8 =$
 40 , das der Salpetersäure $= 1$ M. G. Stickstoff $+ 5$ M. G.
Sauerstoff $= 14 + 5 \times 8 = 54$, das des gelben Bleioxyds $=$
 1 M. G. Blei $+ 1$ M. G. Sauerstoff $= 104 + 8 = 112$, das des
Kalis
Kaliumsuperoxyds $\left. \vphantom{\begin{matrix} \text{Kalis} \\ \text{Kaliumsuperoxyds} \end{matrix}} \right\} = 1$ M. G. Kalium $+ \frac{1}{3}$ } M. G. Sauerstoff
 $= 39.2 + 8$
 $+ 3 \times 8$ } $\left. \vphantom{\begin{matrix} 39.2 + 8 \\ + 3 \times 8 \end{matrix}} \right\} = \begin{matrix} 47.2 \\ 63.2 \end{matrix}$ } u. s. f. Es verbinden sich auch
wirklich genau 40 Theile Schwefelsäure und 54 Theile Sal-
petersäure mit 47.2 Th. Kali und 112 Th. Bleioxyd zu
neutralem schwefelsaurem oder salpetersaurem Kali oder
Bleioxyd.

Eben so erhält man, wenn man ein Mischungsgewicht
einer Säure zu dem Mischungsgewicht einer Basis addirt,
das Mischungsgewicht des aus der Verbindung beider ent-
stehenden Salzes, und überhaupt erhält man das Mischungsgewicht
zusammengesetzter Körper durch Addiren der Mi-
schungsgewichte ihrer Bestandtheile. Z. B. 1 M. G. Schwe-
felsäure $= 40$ gibt mit 1 M. G. Kali $= 47.2$, ein M. G. schwe-
felsaures Kali $= 40 + 47.2 = 87.2$; 1 M. G. schwefelsau-
res Kali $= 87.2$ gibt mit 3 M. G. schwefelsaurer Alaunerde
 $= 3 \times 57 = 171$, 1 M. G. wasserfreien Alaun $= 258.2$, und
mit noch weiteren 24 M. G. Wasser $= 216$, 1 M. G. kry-
stallisirten Alaun $= 474.2$. Das M. G. des krystallisirten
Alauns ist also 474.2 mal grösser als das des Wasser-
stoffs. Dass überhaupt das Mischungsgewicht eines zusam-
mengesetzten Körpers grösser seyn müsse, als das Mischungsgewicht
eines jeden seiner Bestandtheile, versteht sich von selbst.

Wir haben oben (S. 74.) gesehen, dass häufig eine Säure
mit einer Basis in verschiedenen Verhältnissen sich verbin-
den und verschiedene Salze bilden kann, dass man im All-
gemeinen diejenige Verbindung, in welcher die Eigenschaf-

ten der Säure und Basis am vollständigsten vernichtet erscheinen, eine *neutrale*, ein *neutrales Salz* nennt, woraus dann folgte, dass alle die Verbindungen, welche mehr Säure im Verhältniss zur Basis enthalten, als das neutrale Salz, *saure*, so wie umgekehrt alle diejenigen, welche mehr Basis im Verhältniss zur Säure enthalten, *basische Salze* genannt werden müssen. Diese Benennungsweise ist theils desswegen unbequem, weil es oft *mehrere saure* und *mehrere basische* Verbindungen gibt, theils desswegen, weil es oft sehr schwer ist, zu bestimmen, *welche* Verbindung als die neutrale zu betrachten sey. — Das Mischungsgewicht gibt nun eine weit bestimmtere Bezeichnungsart dieser auf einer verschiedenen Sättigungsstufe stehenden Verbindungen von Säuren und Basen nicht blos, sondern überhaupt von Körpern, die sich in verschiedenen Verhältnissen mit einander verbinden, an die Hand. Eine Verbindung von 1 M. G. von a mit 1 M. G. von b wird *einfach ab*; von 2 M. G. von a mit 1 M. G. von b *doppelt ab*, u. s. f.; von 1 M. G. von a mit 6 M. G. von b, oder, was dasselbe ist, von $\frac{1}{6}$ M. G. von a mit 1 M. G. von b *sechstel ab*; von 1 M. G. von a mit 3 M. G. von b (oder von $\frac{1}{3}$ M. G. von a mit 1 M. G. von b) *drittel ab*; von 1 M. G. von a mit 2 M. G. von b (oder von $\frac{1}{2}$ M. G. von a mit 1 M. G. von b) *halb ab* genannt werden. — So wird man also eine Verbindung von 1 M. G. Schwefelsäure mit 1 M. G. Kali, *einfach-schwefelsaures Kali*, eine Verbindung von 2 M. G. Schwefelsäure mit 1 M. G. Kali *doppelt-schwefelsaures Kali* nennen. Eine Verbindung von 1 M. G. Salpetersäure mit 1, 2, 3, 6 M. G. Bleioxyd wird beziehungsweise: *einfach*, *halb*, *drittel*, *sechstel salpetersaures Bleioxyd* genannt werden. Ebenso wird man z. B. eine Verbindung von $1\frac{1}{2}$ M. G. Chlor mit 1 M. G. Phosphor; *Andershalb Chlorphosphor*, eine Verbindung von $2\frac{1}{2}$ M. G. Chlor mit 1 M. G. Phosphor: *Drittelhalb Chlorphosphor* nennen. — Durch diese Benennungsweise wird daher die Zusammensetzung der verschiedenen Verbindungen ganz genau ausgedrückt.

Die Erfahrung lehrt, dass die einfachsauren Salze auch diejenigen sind, in welchen die Eigenschaften der Säure und Basis am vollständigsten neutralisirt sind; die Benennung: *einfachsaures Salz* ersetzt daher die Benennung: *neutrales Salz*, und die *doppelt und mehrfach sauren Salze* entsprechen den *sauren*, die *halb, dritt*el u. s. f. *sauren* den *basischen* Salzen.

Weil die einfachsauren Salze in der Regel neutral sind, so schliesst man umgekehrt aus der Neutralität eines Salzes, dass es ein einfach saures sey, d. h. dass in demselben 1 M. G. Basis mit 1 M. G. Säure verbunden sey, und hiedurch lässt man sich in gewissen Fällen bei der Bestimmung der Anzahl von Mischungsgewichten in einer Verbindung leiten. Der Borax z. B. stellt die innigste Verbindung von Borsäure und Natron dar und man hat allen Grund, dieses Salz für ein einfach saures zu halten, ungeachtet dasselbe etwas alkalisch reagirt. Der Borax ist so zusammengesetzt, dass die Borsäure 6 mal so viel Sauerstoff enthält als das Natron. Würde man wirklich (wie wir es oben gethan haben, und was allerdings, insofern man blos die Verbindung des Bors mit Sauerstoff im Auge hat, die einfachste Voraussetzung seyn würde) annehmen, dass in der Borsäure 1 M. G. Bor mit 1 M. G. Sauerstoff verbunden sey, so würde das M. G. des Bors = $3\frac{1}{3}$, das der Borsäure = $11\frac{1}{3}$ seyn, da die Borsäure aus 29.4 Bor und 70.6 Sauerstoff besteht. Im Borax sind aber 93.9 Th. Natron (= 1 M. G. Natron) mit 68 Th. Borsäure (= $6 \times 11\frac{1}{3}$) d. h. 1 M. G. Natron mit 6 M. G. Borsäure verbunden, und der Borax würde daher ein saures Salz und zwar *sechsfach borsaures Natron* seyn. Nimmt man dagegen an, dass in der Borsäure 1 M. G. Bor nicht mit Einem, sondern mit 6 M. G. Sauerstoff verbunden ist, so wird das M. G. des Bors = 20, denn $29.4 : 70.6$ M. G. des Bors } : 6×8 , das M. G. der
20 }

Borsäure aber = 68, und der Borax ist dann einfach borsaures Natron. Dieser letztern Annahme werden wir den Vor-

zug geben, weil die Voraussetzung, dass ein, sogar alkalisch reagirendes, Salz 6 M. G. Säure auf 1 M. G. Basis enthalte, die Analogie durchaus gegen sich haben würde.

Bei der der Borsäure in so vielen Beziehungen analogen Kieselsäure haben wir jedenfalls nicht die gleiche Veranlassung, wie bei der Borsäure, mehr als 1 M. G. Sauerstoff auf 1 M. G. Radical anzunehmen. Von den Salzen, welche die Kieselsäure mit Alkalien bildet, kann man nie mit einiger Sicherheit behaupten, ob sie basisch, neutral oder sauer seyen; die Annahme ist daher wohl gestattet, dass die Kieselsäure 1 M. G. Sauerstoff auf 1 M. G. Silicium enthalte, und man wird dann diejenigen kiesel-sauren Salze, in welchen der Sauerstoff der Kieselsäure dem der Basis gleich, oder das Doppelte, oder 3fache ist, beziehungsweise einfach, doppelt, dreifach u. s. f. kiesel-saure Salze nennen können, weil in ihnen auch 1, 2, 3 M. G. Säure mit 1 M. G. Basis verbunden sind. Würde man dagegen, nach Analogie mit der Schwefelsäure, 3 M. G. Sauerstoff auf 1 M. G. Radical in der Kieselsäure annehmen, so würden die dreifach kiesel-sauren Salze zu einfach kiesel-sauren Salzen. —

Da die Voraussetzung, dass in entschieden neutralen Salzen 1 M. G. Säure mit 1 M. G. Basis, und in den stärksten Salzbasen 1 M. G. Radical mit 1 M. G. Sauerstoff verbunden sey, jedenfalls die einfachste und natürlichste ist, so ist damit die Willkühr in der Bestimmung der Anzahl der Mischungsgewichte des Sauerstoffs in einer Säure, die mit einer Basis ein solches neutrales Salz bildet, gänzlich beseitigt. Das salpetersaure Kali z. B. müssen wir als ein neutrales Salz betrachten, in welchem mithin 1 M. G. Säure mit 1 M. G. Basis verbunden ist, welche Basis, als eine sehr starke, 1 M. G. Sauerstoff enthält. Da nun die Salpetersäure 5 mal so viel Sauerstoff enthält als das Kali, welches sie sättigt, so muss 1 M. G. Salpetersäure 5 M. G. Sauerstoff enthalten. Ob diese 5 M. G. Sauerstoff nun aber mit einem oder mehreren M. G.

Stickstoff verbunden seyen, bleibt noch unentschieden; die einfachste Voraussetzung ist allerdings, wie schon bemerkt worden, die, dass sie mit 1 M. G. Stickstoff verbunden seyen. Unter den gleichen Voraussetzungen *müssen* wir in 1 M. G. Schwefelsäure 3 M. G. Sauerstoff annehmen, insofern in den neutralen schwefelsauren Salzen der Sauerstoff der Säure das 3fache ist von dem der Basis; wir müssen in der Chromsäure 3 M. G. Sauerstoff annehmen, insofern in demjenigen chromsauren Kali, welches man als die neutrale Verbindung (d. h. die aus 1 M. G. Säure und 1 M. G. Basis bestehende) zu betrachten alle Ursache hat, der Sauerstoff der Säure das 3fache ist von dem der Basis.

Aus dem bisher Gesagten erhellt, dass die Grösse der Zahl, welche das Mischungsgewicht eines Körpers ausdrückt, verschieden seyn kann, je nachdem man bei der Bestimmung derselben diese oder jene Voraussetzung zu Grunde legt, dass aber diese Grösse nur *auf eine sehr einfache Weise variirend* gefunden wird, entweder als die Hälfte oder als das Doppelte oder 3fache u. s. f. von der Zahl, welche das nach einer bestimmten Voraussetzung berechnete Mischungsgewicht ausdrückt. Wenn wir z. B. im Wasser 2 M. G. Wasserstoff auf 1 M. G. Sauerstoff annehmen (zu welcher Annahme die Thatsache Veranlassung geben kann, dass 2 Maasse Wasserstoffgas mit 1 Maass Sauerstoffgas Wasser bilden), so finden wir, das M. G. des Wasserstoffs = 1 gesetzt, das M. G. des Sauerstoffs = 16 statt 8; ebenso, wenn wir in dem Stickoxydulgas 2 M. G. Stickgas auf 1 M. G. Sauerstoffgas annehmen (weil 2 Maasse Stickgas darinn mit 1 Maass Sauerstoffgas verbunden sind) so finden wir das M. G. des Stickstoffs = 7 statt 14; wenn wir in der Borsäure 1 M. G. Bor mit 1 M. G. Sauerstoff verbunden annehmen, so finden wir ihr M. G. = $11\frac{1}{3}$; dagegen = 68 d. h. = $6 \times 11\frac{1}{3}$; wenn diese Säure 6 M. G. Sauerstoff auf 1 M. G. Bor enthält u. s. f.

Wir können demnach dem merkwürdigen Naturgesetz,

welches man kurz mit dem Wort „Mischungsgewicht“ bezeichnet, folgenden allgemeinen Ausdruck geben: *Wenn eine gewisse Menge eines Körpers a, z. B. p Gewichtstheile, sich mit einer gewissen Menge eines Körpers b, z. B. q Gewichtstheilen verbindet, und wenn q Gewichtstheile von b sich mit r Gewichtstheilen des Körpers c verbinden, so verbinden sich auch, wenn überhaupt eine Verbindung von a und c möglich ist, p Gewichtstheile von a entweder mit r, oder mit $\frac{1}{2}r$, $\frac{1}{4}r$, $\frac{1}{3}r$, $\frac{1}{2}r$, $1\frac{1}{3}r$, $1\frac{1}{2}r$, $2r$, $2\frac{1}{2}r$, $3r$, $4r$ u. s. f. Gewichtstheilen von c.*

Dieses Naturgesetz ist erst in neueren Zeiten vollständig entdeckt und in seiner ganzen Allgemeinheit erkannt worden. Zu dieser Entdeckung bedurfte es weiter nichts, als einer *genauen* Kenntniss von der Zusammensetzung aller Verbindungen der Elemente; so lange man die Zusammensetzung der Alkalien und der Erden nicht erkannt, so lange man eine ganz irrige Vorstellung von der quantitativen Zusammensetzung so vieler Verbindungen hatte, war es nicht möglich, eine solche Art von Gesetzmässigkeit zu erkennen, wie sie das Mischungsgewicht ausspricht.

Ein Theil der Thatsachen jedoch, welche den Begriff des Mischungsgewichtes begründen, wurde schon mehrere Jahre früher entdeckt. Man hatte gefunden, dass wenn zwei neutrale Salze einander gegenseitig zersetzen, der Zustand der Neutralität nicht gestört wird. Wenzel erklärte dieses ganz richtig daraus, dass die relativen Mengen der Salzbasen, die eine gegebene Menge einer und derselben Säure sättigen, für alle Säuren dieselben sind, wie er durch genaue Analysen mehrerer neutraler Salze gefunden hatte. Wenn also z. B. neutraler salpetersaurer Kalk und neutrales schwefelsaures Kali einander zersetzen, so müssen die aus der Zersetzung hervorgehenden Salze, d. h. der schwefelsaure Kalk und das salpetersaure Kali, ebenfalls neutral seyn, weil die Menge von Kali, welche ein gegebenes Ge-

wicht von Salpetersäure sättigt, zu der Menge von Kalk, welche dieselbe Menge von Salpetersäure sättigt, sich verhält wie die Menge von Kali, die eine gegebene Menge von Schwefelsäure sättigt, zu der Menge von Kalk, welche dieselbe Menge von Schwefelsäure sättigt. —

Folgende Betrachtung wird dieses, wenn es nöthig seyn sollte, noch deutlicher machen. Wenn zu im Wasser gelöstem neutralem salpetersaurem Kalk so viel im Wasser gelöstes neutrales schwefelsaures Kali gefügt wird, dass das Kali desselben mit der Salpetersäure des Kalksalzes ein neutrales Salz bildet, so wird auch die Schwefelsäure dieses schwefelsauren Kalis mit dem Kalk jenes salpetersauren Kalks ein neutrales Salz bilden. Die Mengen des Kalks und des Kalis nemlich, welche die Salpetersäure sättigen, stehen zu einander in einem bestimmten Verhältniss $p : q$; in demselben bestimmten Verhältniss stehen aber die Mengen von Kalk und Kali, welche eine und dieselbe Menge von Schwefelsäure sättigen; nun sättigten aber, nach der Voraussetzung, q Kali die Schwefelsäure des neutralen schwefelsauren Kalis, mithin sättigen auch p Kalk dieselbe Menge von Schwefelsäure. — Würde mehr schwefelsaures Kali zu dem salpetersauren Kalk gefügt, als erfordert wird, um mit der Salpetersäure des Kalksalzes neutrales salpetersaures Kali zu erzeugen, so würde dieser Ueberschuss des schwefelsauren Kalis unzersetzt bleiben. —

Es bedurfte also blos eines Lacomuspapiers, um zu finden, dass die relativen Verhältnisse der Salzbasen, welche eine gegebene Menge einer und derselben Säure sättigen, für alle Säuren dieselben sind, denn nur unter dieser Voraussetzung kann der Zustand der Neutralität durch die erfolgende gegenseitige Zersetzung zweier neutraler Salze nicht gestört werden, der, wie der Versuch mit dem Lacomuspapier zeigt, wirklich nicht gestört wird. Man nannte dieses Gesetz das *Neutralitätsgesetz*.

Nehmen wir an, man habe die Gewichte von mehreren Basen, P, Q, R bestimmt, welche eine gegebene Menge irgend einer Säure A sättigen, und diese Gewichte verhalten sich wie die Zahlen p, q, r ; nehmen wir ferner an, das Gewicht

Gewicht p der Basis P sättige ein gewisses Gewicht einer andern Säure A' , so werden nach dem angeführten Gesetz auch die Gewichte q, r der Basen Q, R dasselbe Gewicht der Säure A' sättigen. In die neutrale Verbindung des Gewichts p der Basis P mit der Säure A' kann man daher die Gewichte q, r der Basen Q, R substituiren, und es werden wiederum neutrale Verbindungen entstehen. Man nennt daher die Gewichte q, r der Basen Q, R *chemische Aequivalente* für die Zahl p der Basis P . 40 Gewichtstheile Schwefelsäure z. B. bilden mit 47.2 Gewichtstheilen Kali, mit 76.6 Gew. Th. Baryt, mit 112 Gew. Th. Bleioxyd neutrale Verbindungen, und eben so bilden 54 Gewichtstheile Salpetersäure mit denselben Mengen der genannten Basen neutrale salpetersaure Salze. In die neutrale Verbindung der 47.2 Gew. Th. Kali mit den 54 Gew. Th. Salpetersäure kann man daher, statt der 47.2 Gew. Th. Kali, 76.6 Gew. Th. Baryt oder 112 Gew. Th. Bleioxyd substituiren, und es entstehen wiederum neutrale Verbindungen. Die Gewichte 76.6, 112, der Basen Baryt und Bleioxyd werden daher die chemischen Aequivalente des Gewichts 47.2 der Basis Kali genannt.

Chemisches Aequivalent und Mischungsgewicht sind mithin gleichbedeutende Begriffe; die Benennung: chemisches Aequivalent gebraucht man häufiger für die Verbindungen der Säuren mit Basen, doch dehnt man sie oft auch auf die Verbindungen anderer Körper aus, und sagt z. B.: wenn das chemische Aequivalent des Wasserstoffs = 1 gesetzt wird, so ist das chemische Aequivalent des Sauerstoffs = 8, das des Schwefels = 16 u. s. f. — Das Neutralitätsgesetz folgt unmittelbar aus dem Begriff vom Mischungsgewicht: denn jedes neutrale Salz besteht aus 1 M. G. Säure und 1 M. G. Basis, es müssen also aus der Zersetzung zweier neutraler Salze wiederum Verbindungen von 1 M. G. Säure mit 1 M. G. Basis, d. h. neutrale Salze hervorgehen.

Das zweite Naturgesetz, welches sich, wie das Mi-

schungsgewicht, auf die quantitative Zusammensetzung der Verbindungen bezieht, ist das schon oben betrachtete Gesetz, welches aussagt, dass wenn ein Körper mit verschiedenen Mengen eines andern Körpers sich verbindet, diese Mengen in einem sehr einfachen Zahlenverhältniss zu einander stehen. Man nennt dieses Gesetz, das *Gesetz der multiplen Proportionen*.

Wir können es allgemein so ausdrücken: Wenn a mit verschiedenen Mengen von b sich verbindet, so gibt die geringste Menge von b, welche a aufnimmt, mit 1, $1\frac{1}{3}$, $1\frac{1}{2}$, 2, $2\frac{1}{2}$, 3, 4, 5 oder andern ganzen Zahlen multiplicirt, die Menge von b, welche a in den übrigen Verbindungen aufnehmen kann.

Es fragt sich nun, *in welchem Verhältniss* stehen diese beiden Naturgesetze zu einander?

Das Gesetz der multiplen Proportionen könnte bestehen, ohne dass das Gesetz des Mischungsgewichtes bestünde. Es wäre sehr wohl möglich, dass jeder Körper mit jedem andern nicht nur eine bestimmte Verbindung eingiege, sondern dass auch, wenn bestimmte Verbindungen in mehreren Verhältnissen statt finden, diese nach dem Gesetz der multiplen Proportionen erfolgten, ohne dass deswegen eine solche bestimmte Beziehung zwischen den Gewichten der in die verschiedenen Verbindungen eingehenden Körper existirte, wie sie dem Gesetz des Mischungsgewichtes zufolge wirklich existirt; z. B. der Stickstoff könnte mit dem Sauerstoff eine bestimmte, den Zahlenverhältnissen nach immer sich gleich bleibende Verbindung, das Stickoxydul, bilden; die Sauerstoffmengen ferner, welche der Stickstoff in seinen höheren Oxydationsstufen aufnimmt, könnten in dem einfachen Zahlenverhältniss zu einander stehen, in welchem sie wirklich stehen; eben so könnte der Stickstoff mit dem Wasserstoff eine bestimmte Verbindung, das Ammoniak bilden; aber daraus würde nicht nothwendig folgen, dass, wenn man die

Menge des Sauerstoffs in irgend einer Verbindung desselben mit dem Stickstoff = 1 setzt, und daraus die Zahl, welche das Gewicht des Stickstoffs und mittelbar also auch die Zahl, welche das Gewicht des Wasserstoffs ausdrückt, letztere aus der als bekannt vorausgesetzten Zusammensetzung des Ammoniaks, berechnet, der Sauerstoff und Wasserstoff entweder in dem Verhältniss der so gefundenen Zahlen selbst, oder doch in einem solchen sich verbinden müssten, in welchem die Zahl des Wasserstoffs in einem einfachen Verhältniss zu der für denselben berechneten Zahl stünde; d. h., es würde nicht nothwendig folgen, dass, wenn die für den Wasserstoff gefundene Zahl = a wäre, der Sauerstoff mit dem Wasserstoff entweder in dem Verhältniss von $1 : a$ oder von $1 : \frac{1}{3}a$, $\frac{1}{2}a$, $1\frac{1}{2}a$, $2a$ sich verbinden müsste.

Wenn nun das Gesetz der multiplen Proportionen das Gesetz des Mischungsgewichtes nicht nothwendig voraussetzt oder fordert, so setzt dagegen umgekehrt das Gesetz des Mischungsgewichtes das der multiplen Proportionen nothwendig voraus, *wenn überhaupt die Körper in verschiedenen Verhältnissen sich verbinden können*; denn es ist klar, dass wenn dieses letztere Gesetz nicht existirte, bei einer Menge von Verbindungen nicht die bestimmten Beziehungen zwischen den Gewichten der sich verbindenden Körper statt finden könnten, welche der Begriff des Mischungsgewichtes fordert. Erst durch die Entdeckung der multiplen Proportionen konnte daher der Begriff des Mischungsgewichtes seine gehörige Entwicklung erhalten.

Atomistische Theorie.

Das Bestreben, die Ursache dieser beiden Naturgesetze, des Gesetzes der multiplen Proportionen und des Mischungsgewichtes, aufzufinden, musste gewissermassen von selbst auf die *atomistische Hypothese* führen.

Die *dynamische Hypothese* betrachtet die Körper als homogene Massen, die nicht aus einzelnen unterscheidbaren Theilchen zusammengesetzt sind; Gasarten z. B. unterscheiden sich nach ihr von festen und tropfbar-flüssigen Körpern nicht etwa dadurch, dass in den erstern die Theilchen in grösserer Entfernung von einander sich befinden, sondern vielmehr dadurch, dass die homogenen Massen, welche die Körper bilden, in den Gasarten nur verdünnter, verbreiteter sind, als in den festen und tropfbar-flüssigen Körpern. Die chemische Verbindung beruht nicht auf einer mechanischen Juxtaposition heterogener einzelner Theilchen, sondern auf einer wirklichen wechselseitigen Durchdringung der heterogenen Materien und unterscheidet sich eben dadurch von einem mechanischen Aggregat, in welchem die heterogenen Theile einander nicht durchdringen, sondern blos durch Juxtaposition mit einander in Berührung treten.

Nach der *atomistischen* oder *mechanischen* Hypothese über den Grundzustand der Körper dagegen sind diese keine homogene Massen, sondern vielmehr ein Aggregat sehr kleiner Theilchen, die in gewissen, bald grösseren, bald kleineren, Entfernungen von einander schweben. Von der verschiedenen Gestalt, Grösse, Masse, Entfernungen, Kräften, macht diese atomistische Hypothese nicht blos die verschiedenen Aggregatzustände der Körper (den festen, tropfbar-flüssigen und gasförmigen Zustand), sondern auch die übrigen eigenthümlichen Eigenschaften derselben abhängig. Bei der chemischen Verbindung zweier heterogenen Stoffe findet nicht eine wechselseitige Durchdringung ihrer Materien statt, sondern die Theilchen des einen Körpers lagern sich *zwischen* die Theilchen des andern Körpers ein, von denen sie angezogen werden. Die chemische Verbindung unterscheidet sich von der mechanischen dadurch, dass erstere auf einer durch Anziehung bewirkten Juxtaposition *kleinster* heterogener Theilchen, die gleichförmig untereinander ver-

theilt sind, letztere dagegen bloß auf einer durch zufällige äussere Kräfte bewirkten Juxtaposition *ganzer Massen* kleinster Theilchen beruht. Nach der atomistischen Hypothese hängen ferner die Erscheinungen des Lichts, der Wärme, der Elektricität u. s. f. entweder von einer einzigen, feinen, materiellen Flüssigkeit (Aether), oder von mehreren verschiedenen solchen Flüssigkeiten ab, welche in und zwischen den Körpern verbreitet sind, während in der dynamischen Ansicht diese Imponderabilien nicht als wirklich materielle Flüssigkeiten betrachtet werden, sondern bloß als Kraftäusserungen, die an den ponderablen Körpern selbst vor sich gehen.

Diese kleinsten Theile, durch deren Aggregation nach der atomistischen Ansicht die Körper gebildet werden, nennt man *Molecule, Atome*. Man hat nicht nöthig, anzunehmen, dass diese Atome *absolut unfähig* seyen, in weitere Theile zertheilt zu werden, eine solche Annahme würde sogar widersinnig erscheinen: die Voraussetzung ist vielmehr erlaubt, dass auch diese Atome noch aus Theilchen zusammengesetzt seyen, die aber durch eine so grosse Kraft zusammengehalten werden, dass sie allen Kräften Widerstand leistet, die auf unserer Erde streben können, eine Trennung derselben zu bewirken. — Man hat dieses durch ein schönes Bild zu versinnlichen gesucht. Betrachtet man das Weltall mit seinen unzähligen Sonnen und Planeten als einen einzigen grossen Körper, so stellen die einzelnen Himmelskörper die Atome dieses Körpers vor, die in abgemessenen Entfernungen von einander schwebend sich erhalten. Diese Atome (Himmelskörper) sind zwar an sich nicht untheilbar, aber es gibt keine Kräfte, die von ihnen etwas Materielles loszureissen oder überhaupt ihre Grösse, Dichtigkeit und Gestalt in einem so bemerklichen Grad zu ändern vermöchten, dass dadurch ihr Verhältniss zu andern Himmelskörpern gestört würde. In Beziehung auf einander erscheinen daher die

einzelnen Himmelskörper (die Atome des Weltalls) als untheilbar und unveränderlich. — Von den allermeisten chemischen Verbindungen wissen wir übrigens mit völliger Sicherheit, dass sie durch rein mechanische Kräfte in ihre heterogenen Bestandtheile nicht können getheilt werden. Eisenoxyd oder Zinnober bleiben immer, was sie sind: man mag sie so fein reiben, als man will, nie können sie durch blosse Zerkleinerung der Theile in Eisen und Sauerstoff, oder in Quecksilber und Schwefel getheilt werden. So gut nun eine chemische Verbindung durch mechanische Kräfte in die heterogenen Theilchen, aus denen sie besteht, nicht getheilt werden kann, eben sowohl kann man sich vorstellen, dass auch bei einer und derselben Materie, mag sie nun eine chemisch einfache oder eine chemisch zusammengesetzte seyn, die mechanische Theilbarkeit eine Grenze erreiche, bei welcher alle Kräfte nicht mehr vermögen, eine weitere Theilung der Theilchen (Atome) zu bewirken.

Dass diese Atome in den Körpern, selbst in den dichtesten, als in gewissen Entfernungen von einander schwebend betrachtet werden müssen, ergibt sich aus verschiedenen einfachen Thatsachen, namentlich daraus, dass die Körper durch Zusammendrückung so wie durch Erkältung gezwungen werden, einen kleineren Raum einzunehmen, als sie zuvor eingenommen hatten, was in dieser atomistischen Hypothese nur durch die Annahme erklärt werden kann, dass die leeren Zwischenräume zwischen den (ihrem Volumen nach unveränderlichen) Atomen verkleinert werden, so wie daraus, dass verschiedene Körper nach ihrer Verbindung mit einander einen kleineren Raum einnehmen, als der Raum ist, den sie vorher, getrennt, eingenommen hatten, was nur auf die Weise geschehen kann, dass die Atome des einen Körpers in die Zwischenräume des andern treten. Der verschiedene Aggregationszustand der Körper nöthigt ebenfalls zu der Annahme von Entfernungen zwischen den Atomen, denn

es ist klar, dass z. B. in dem Wassergas die Entfernungen zwischen den Wasseratomen viel grösser seyn müssen, als in dem tropfbar-flüssigen Wasser, wie es denn überhaupt keinem Zweifel unterworfen seyn kann, dass diese Entfernungen in den verschiedenen Körpern verschieden gross seyn werden.

Was die *Gestalt* der Atome betrifft, so kann natürlich die unmittelbare Beobachtung hierüber keine Aufschlüsse geben. Da die krystallisirten Körper stets eine eckige Gestalt annehmen, so fanden sich viele Physiker veranlasst, auch den Atomen eine solche, und zwar bald die des Tetraëders, bald die des Parallelepipedons, bald die der dreiseitigen Säule beizulegen, indem sie glaubten, dass die eckige Gestalt des ganzen Krystalles dadurch entstehe, dass die eckigen Atome einander ihre correspondirenden Flächen zukehren. Alles aber, was in Beziehung auf diese Gestalt des ganzen Krystalles durch die Annahme eckiger Atome erklärt werden kann, lässt sich eben so gut durch die viel einfachere Annahme von kugligen Atomen erklären, indem durch die Combination von mehreren einfachen kugligen Atomen jede beliebige eckige Krystallgestalt dargestellt werden kann. Diese Kugeln brauchen einander nicht zu berühren, und können sogar nicht als einander wirklich berührend vorausgesetzt werden, da, wie wir gesehen haben, nothwendig Zwischenräume zwischen den Atomen angenommen werden müssen; vielmehr dürfen sie blos in gehörig proportionirten Abständen von einander schwebend gedacht werden, wodurch dieselben äusseren Gestalten hervorgehen, wie wenn sich die Kugeln unmittelbar berührten. Es ist klar, dass zur Construction eines eckigen Körpers wenigstens so viele Kugeln erfordert werden, als der Körper Ecken hat, z. B. zur Bildung eines Tetraëders wenigstens 4, eines Parallelepipedons wenigstens 8, einer dreiseitigen Säule wenigstens 6. Die Annahme von kugligen Atomen empfiehlt

sich schon desswegen, weil die Materie überhaupt, wenn sie der Wirkung ihrer alleinigen Anziehungskräfte überlassen bleibt (was man bei der Bildung der Atome, deren Theile durch keine noch so grosse Kraft getrennt zu werden vermögen, vorzugsweise Grund hat, anzunehmen), stets die kuglige Gestalt annimmt, und weil bei der Voraussetzung der kugligen Gestalt, die auch die des Wassertropfens ist, die mechanische Construction des Weltalls sich in der eines einzelnen Körpers, als eines Mikrokosmus, abspiegeln würde.

Ueber die relative Grösse dieser kugelförmigen Atome der verschiedenen Elemente lässt sich nichts Bestimmtes sagen. Nimmt man sie gleich gross an, so muss ihre Dichtigkeit eine verschieden grosse seyn, weil ihre absolute Schwere eine verschiedene ist. Man müsste daher entweder die dynamische Ansicht mit der atomistischen vermischen und annehmen, dass die Materie in den Atomen bald mehr bald weniger verdünnt oder verdichtet sey, oder man müsste annehmen, dass die Atome selbst noch aus Theilchen bestehen, die verschieden grosse Zwischenräume zwischen sich enthalten, und dadurch die verschiedene Dichtigkeit der Atome sich zu erklären suchen. Die einfachste Annahme ist also die, die specifische Schwere der Atome gleich zu setzen, wodurch dann ihr Volumen natürlich höchst verschieden werden muss.

Gleichartige Atome legen sich neben einander so, dass zwischen ihnen noch grosse Zwischenräume bleiben, von denen man annimmt, dass sie mit Wärmematerie erfüllt seyen, welche, bei einem gewissen Abstand, der Anziehungskraft der Atome (ohne welche keine Aggregation von Atomen denkbar wäre), durch ihre Abstossungswirkung das Gleichgewicht hält, und auf diese Weise eine unmittelbare Berührung der Atome nicht zu Stande kommen lässt.

Ein aus verschiedenen einzelnen Atomen zusammengesetztes Atom kann nun aber natürlich keine sphärische Ge-

stalt mehr haben, es muss eine bestimmte, aber von der sphärischen verschiedene, Gestalt besitzen, welche von der Anzahl der sich verbindenden Atome, so wie von der gegenseitigen Stellung derselben gegen einander abhängt, und es ist klar, dass das aus $A+B$ zusammengesetzte Atom einen grösseren Raum, als das Atom A , das aus $A+2B$ zusammengesetzte einen grösseren, als das aus $A+B$ zusammengesetzte einnehmen muss. Die Vereinigung (durch Juxtaposition) der gleichartigen Atome ist von einer Kraft (Cohäsion) abhängig, welche den mechanischen Zusammenhang bewirkt; die Vereinigung der ungleichartigen Atome aber von einer Kraft (Affinität), welche die chemische Verbindung bewirkt. Ein aus ungleichartigen Atomen zusammengesetztes Atom ist *mechanisch* eben so untheilbar, wie ein einfaches Atom. Denken wir uns z. B. Quecksilber, und mit Schwefel verbundenen Quecksilber (Zinnober). Durch mechanische Kräfte lassen sich Quecksilber und Zinnober theilen, bis man am Ende auf die nicht weiter theilbaren Atome kommt. Beim Quecksilber sind diese einfache Atome, beim Zinnober aber zusammengesetzte, die durch keine mechanische Kraft in ihre Bestandtheile getrennt werden können, und die daher *in Beziehung auf mechanische Theilbarkeit* eben so gut als Elemente betrachtet werden können, wie die Atome des Quecksilbers. Die *Affinität* bewirkt die chemische Verbindung eines Quecksilberatoms mit einem Schwefelatom zu einem mechanisch untheilbaren Zinnoberatom; die *Cohäsion* dagegen die Verbindung der durch die Affinität gebildeten einzelnen Zinnoberatome zu einer mechanisch theilbaren Masse von Zinnober. —

Die zusammengesetzten Atome werden nach dem Grad ihrer Zusammengesetztheit in zusammengesetzte Atome der ersten, zweiten, dritten, vierten u. s. f. Ordnung eingetheilt. — *Zusammengesetzte Atome der ersten Ordnung* sind entweder *organische* oder *unorganische*.

Die *unorganischen* zusammengesetzten Atome der ersten Ordnung bestehen in der Regel nur aus zwei Elementen, von denen aber eines zu mehreren Atomen mit einem oder mehreren Atomen des andern verbunden seyn kann, z. B. unterschweflige Säure besteht aus 1 Atom Schwefel und 1 Atom Sauerstoff; Schwefelsäure aus 1 Atom Schwefel und 3 Atomen Sauerstoff; Unterschwefelsäure aus 2 At. Schwefel und 5 At. Sauerstoff. In seltenern Fällen verbindet sich ein unorganisches zusammengesetztes Atom der ersten Ordnung, gleichsam als ein Element, mit einem andern Element, und bildet eine Verbindung, die man ihrer Analogie mit andern Verbindungen zulieb, den unorganischen zusammengesetzten Atomen der ersten Ordnung beizählt. Hieher gehört z. B. die Verbindung des Cyans mit Wasserstoff zu Blausäure, welche Säure man wegen ihrer Analogie mit der Salzsäure u. s. f. gewöhnlich als ein zusammengesetztes unorganisches Atom der ersten Ordnung betrachtet,

Die *organischen* Atome der ersten Ordnung bestehen in der Regel aus wenigstens 3, häufig aus 4 oder einer noch grösseren Zahl von Elementen. Beispiele: Zucker, Faserstoff. Ausnahmen bilden besonders mehrere aus nur zwei Elementen zusammengesetzte Verbindungen des Kohlenstoffs mit dem Wasserstoff, die in Form von ätherischen Oelen im Pflanzenreich vorkommen (vergl. S. 441). Nach der oben S. 449. angeführten Ansicht können die organischen Atome der ersten Ordnung als zusammengesetzte unorganische Atome der zweiten Ordnung betrachtet werden, z. B. Alkohol als bestehend aus ölbildendem Gas und Wasser. Wir haben ferner gesehen, dass es organische Verbindungen gibt, die man früher als zusammengesetzte organische Atome der ersten Ordnung betrachtet hat, die jedoch eher als zusammengesetzte unorganische Atome der ersten Ordnung betrachtet werden dürften, bestehend aus einem zusammengesetzten organischen Atom der ersten Ordnung, welches die Rolle

eines einfachen Atoms spielt und aus einem wirklichen einfachen Atom. Ein Beispiel dieser Art liefert das (S. 438.) erwähnte Bittermandelöl, welches aus Benzoyl und Wasserstoff besteht. Später werden wir noch andere Thatsachen kennen lernen, durch welche diese durch die Verhältnisse des Bittermandelöls gebotene Ansicht grössere Erweiterung erhält.

Zusammengesetzte Atome der zweiten Ordnung entstehen aus der Verbindung von zwei zusammengesetzten Atomen der ersten Ordnung, von denen entweder eines mit einem, oder zwei oder mehrere von dem einen mit einem oder mehreren von dem andern verbunden seyn können. Beispiele: Einfach schwefelsaures Kali, doppeltschwefelsaures Kali. — Der wasserfreie Alaun, der aus schwefelsaurem Kali und schwefelsaurer Alaunerde besteht, ist ein *zusammengesetztes Atom der dritten*, der wasserhaltige Alaun, der aus wasserfreiem Alaun und Wasser besteht, ein *zusammengesetztes Atom der vierten Ordnung*.

Ueberraschend ist auf den ersten Blick die Leichtigkeit, womit sich in dieser atomistischen Ansicht das Gesetz der multiplen Proportionen sowohl als das Mischungsgewicht erklärt. Wenn nemlich 1 At. von A sich mit 1 At. von B verbindet, und eine Verbindung von A und B in mehreren Verhältnissen möglich ist, so wird sich 1 At. von A mit 2, 3, 4 u. s. f. At. von B oder 2, 3 u. s. f. Atome von A mit 1, 2, 3 u. s. f. Atom, von B, nicht aber 1 At. von A mit $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{3}$, ... $\frac{1}{n}$ At. von B verbinden können, weil Theile von Atomen nicht denkbar sind. Ebenso, wenn sich 1 At. von A mit 1 At. von B, 1 At. von B mit 1 At. von C, 1 At. von C mit 1 At. von D verbindet, so werden sich auch, wenn eine Verbindung von A mit C und D möglich ist, A, C und D im Verhältniss der Gewichte der Atome eines jeden dieser Körper oder eines Multiplums dieser Gewichte nach

ganzen Zahlen mit einander verbinden; d. h. das Mischungsgewicht wird als eine nothwendige Folge dieser atomistischen Constitution der Körper erscheinen.

Betrachtet man jedoch die Sache genauer, so findet man sogleich, dass diese atomistische Ansicht nur dann eine genügende Erklärung von den multiplen Proportionen und dem Mischungsgewicht geben würde, wenn sie zugleich die Ursache anzugeben vermöchte, warum sich die Körper immer nur in so wenigen Verhältnissen mit einander verbinden. Die atomistische Ansicht gestattet aber zwar keine Verbindung von *Theilen* von Atomen, dagegen eine Verbindung von *jeden beliebigen Vielfachen* von Atomen mit einander, d. h. es kann sich zwar nicht 1 At. von A mit $\frac{1}{n}$ At. von B, oder $\frac{1}{n}$ At. von A mit 1 At. von B, wohl aber können sich n Atome von A mit $n+1$ Atomen von B, und $n+1$ Atome von A mit n Atomen von B verbinden, wo n jede beliebige ganze Zahl seyn kann, und es ist demnach klar, dass wenn die in der atomistischen Ansicht liegende Möglichkeit eine Wirklichkeit wäre, gar keine bestimmte Verhältnisse, kein Mischungsgewicht, überhaupt gar nichts Gesetzmässiges bei den Verbindungen der Körper wahrgenommen werden könnte, weil es dann ganz das Ansehen haben würde, als könnten sich die Körper in allen möglichen Verhältnissen mit einander verbinden.

Insofern nun die atomistische Theorie die Ursache nicht anzugeben vermag, warum die Verbindungen der Körper, welche, wenn diese Theorie in ihrer ganzen Allgemeinheit aufgefasst wird, in allen möglichen Verhältnissen statt finden sollten, doch in der That nur auf wenige Verhältnisse beschränkt sind, verliert sie Vieles von ihrer Bedeutsamkeit, dient aber jedenfalls dazu, das Gesetz der multiplen Proportionen und namentlich das Gesetz des Mischungsgewichtes zu versinnlichen.

Mischungsgewicht, chemisches Aequivalent, Atom sind demnach gleichbedeutende Begriffe; während aber die Annahme halber Mischungsgewichte gestattet war, so kann es dagegen keine halben Atome geben, und wenn man daher findet, dass 1 M. G. von A sich mit $1\frac{1}{2}$ M. G. von B verbindet, so muss man setzen: 2 Atome von A verbinden sich mit 3 At. von B. u. s. f.

Ueberhaupt aber wird man in der atomistischen Ansicht bei der Bestimmung der Anzahl der Atome in den Verbindungen auf mehrere Umstände ein Gewicht legen, die man sonst unberücksichtigt lässt. Diese Umstände sind vorzüglich folgende:

1) Das Raumverhältniss, nach welchem sich gasförmige Körper mit einander verbinden.

Wenn gasförmige Körper sich mit einander verbinden, so erfolgt die Verbindung nach sehr einfachen *Raumverhältnissen*. Durch diese Thatsache wird das Gesetz der multiplen Proportionen auf eine sehr merkwürdige Weise erweitert. Die Verhältnisse sind folgende: 1 Maass des einen Gases verbindet sich mit 1, $\frac{1}{2}$, $1\frac{1}{2}$, 3, $2\frac{1}{2}$, $3\frac{1}{2}$ Maassen des andern. Bisweilen findet bei der Vereinigung zweier gasförmiger Körper zu einer gleichfalls gasförmigen Verbindung keine Verdichtung statt, d. h. das aus der Verbindung entstehende Gas nimmt einen Raum ein, der so gross ist, wie die Räume der sich verbindenden Gase zusammengenommen: z. B. 1 Maass Stickgas bildet mit 1 M. Sauerstoffgas 2 Maasse Stickoxydgas, 1 M. Chlor mit 1 M. Wasserstoffgas 2 M. salzsaures Gas. In den meisten Fällen jedoch findet eine Verdichtung statt, und zwar wieder nach einem sehr einfachen Gesetz, indem der Raum, den die verbundenen Gase einnehmen, in einem sehr einfachen Verhältniss zu der Summe der Räume steht, welche die Gase vor ihrer Verbindung eingenommen hatten: z. B. 3 Maasse Wasserstoffgas bilden mit 1 Maass Stickgas nicht 4 sondern 2 Maasse Am-

moniakgas; 1 Maass Kohlenoxydgas mit $\frac{1}{2}$ Maass Sauerstoffgas nicht $1\frac{1}{2}$, sondern 1 Maass kohlen-saures Gas u. s. f. Ueberhaupt aber findet man, dass entweder 1 Maass des einen Gases sich mit 1 M. des andern zu 2 Maassen, oder dass sich 2 Maasse mit 1 M. zu 2 M., oder 1 M. mit 3 M. zu 2 M. verbindet. Es ist daher wahrscheinlich, dass alle Körper, wenn es möglich wäre, sie in Gase zu verwandeln und den Raum zu bestimmen, den sie in Gasform einnehmen, sich in einfachen Raumverhältnissen mit einander verbinden würden. In der atomistischen Ansicht bietet sich zunächst die Annahme als die wahrscheinlichste dar, dass gleiche Maasse verschiedener Gase bei gleicher Temperatur und unter gleichem Druck gemessen, auch eine gleiche Anzahl von Atomen enthalten; die Atome (Mischungsgewichte) aller gasförmigen Körper würden sich dann verhalten, wie die spec. Gewichte dieser Gase. Dann würde also das Wasser aus 1 Atom Sauerstoff und 2 At. Wasserstoff, die Salzsäure aus 1 Atom Chlor und 1 Atom Wasserstoff, das Stickoxydgas aus 1 At. Stickstoff und 1 At. Sauerstoff, die Salpetersäure aus 1 At. Stickstoff und $2\frac{1}{2}$ At. Sauerstoff, oder, weil halbe Atome nicht möglich sind, aus 2 At. Stickstoff und 5 At. Sauerstoff, das Ammoniak aus 1 At. Stickstoff und 3 At. Wasserstoff bestehen, insofern Atom und Volumen bei einem gasförmigen Körper als gleichbedeutend angenommen werden.

Von allen Elementen sind nur die 4: Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Chlor, bei der gewöhnlichen Temperatur gasförmig, und lassen sich bequem in diesem Zustand wägen; setzt man das Atom (Mischungsgewicht) des Wasserstoffs wieder = 1, so wird jetzt das des Sauerstoffs = 16, das des Stickstoffs = 14, das des Chlors = 35.4.

Wir wollen nun alle Folgen in Erwägung ziehen, welche diese von der früheren verschiedene Annahme herbeiführt.

Wir hatten früher, aus den oben angeführten Gründen, im

Wasser 1 M. G. Wasserstoff auf 1 M. G. Sauerstoff, im Stickoxydulgas ebenfalls 1 M. G. Stickstoff auf 1 M. G. Sauerstoff, mithin in Stickoxydgas 1 M. Stickstoff auf 2 M. G. Sauerstoff angenommen. Indem das M. G. des Wasserstoffs = 1 gesetzt wurde, fand sich für das M. G. des Sauerstoffs die Zahl 8, für das des Stickstoffs die Zahl 14.

Jetzt nehmen wir im Wasser 2 M. G. Wasserstoff auf 1 M. G. Sauerstoff, im Stickoxydgas 1 M. G. Stickstoff auf 1 M. G. Sauerstoff an, weil 2 Maasse Wasserstoffgas mit 1 Maass Sauerstoffgas Wasser, 1 Maass Stickgas mit 1 Maass Sauerstoffgas Stickoxydgas bilden. Setzen wir nun wieder das M. G. des Sauerstoffs = 8, so finden wir nun das M. G. des Wasserstoffs = $\frac{1}{2}$, das des Stickstoffs = 7. Das M. G. des Wasserstoffs sowohl als des Stickstoffs wird daher in Beziehung auf das in beiden Fällen = 8 gesetzte M. G. des Sauerstoffs in dieser letztern Voraussetzung nur halb so gross, wie vorher gefunden, aber diese Mischungsgewichte stehen zu einander selbst in demselben Verhältniss wie vorher. Setzt man daher wiederum das M. G. des Wasserstoffs = 1, so wird das M. G. des Sauerstoffs = 16, also doppelt so gross als früher, das des Stickstoffs aber bleibt nun, wie das des Wasserstoffs, dasselbe, das heisst = 14. *In Beziehung auf das M. G. des Wasserstoffs und Stickstoffs*, welche Mischungsgewichte in beiden Fällen die gleichen bleiben, wird daher bei dieser neuen Annahme das M. G. des Sauerstoffs *doppelt so gross*, als bei der früheren Annahme.

Das salzsaure Gas besteht aus gleichen Maassen Chlorgas und Wasserstoffgas; die Mischungsgewichte (Atome) des Chlors und Wasserstoffs müssen sich daher, nach dieser atomistischen Voraussetzung, wie die specifischen Gewichte dieser beiden Gase verhalten. Wir hatten früher in dem salzsauren Gas ebenfalls 1 M. G. Chlor auf 1 M. G. Wasserstoff angenommen; die absolute Grösse des Atoms des Chlors muss daher in beiden Ansichten dieselbe seyn, insofern der Wasserstoff

immer = 1 gesetzt wird; aber *in Beziehung auf den Sauerstoff* wird das Atomgewicht des Chlors, wie das des Stickstoffs und Wasserstoffs, nach dieser auf die atomistische Voraussetzung gegründeten Volumenstheorie nur halb so gross ausfallen, als nach den früher festgesetzten Annahmen.

Aus dem bisher Gesagten ergeben sich nun alle weitere Consequenzen, welche diese neue Voraussetzung mit sich führt.

Um Missverständnissen zu begegnen, und um kürzer mich fassen zu können, will ich die Annahme, dass das Wasser 1 M. G. Wasserstoff auf 1 M. G. Sauerstoff, das Stickoxydgas 1 M. G. Stickstoff auf 2 M. G. Sauerstoff enthalte, *die erste Voraussetzung*; die andere, mit der atomistischen Ansicht in näherer Verbindung stehende, Annahme aber, nach welcher das Wasser 2 M. G. Wasserstoff auf 1 M. G. Sauerstoff, das Stickoxydgas 1 M. G. Stickstoff auf 1 M. G. Sauerstoff enthält, *die zweite Voraussetzung* nennen.

Da, bei beiderlei Voraussetzungen, die Mischungsgewichte des Wasserstoffs, Stickstoffs und Chlors in demselben Zahlenverhältniss zu einander stehen, aber nach der zweiten Voraussetzung das Mischungsgewicht des Sauerstoffs doppelt so gross wird, wenn die Zahlen, welche die Mischungsgewichte des Wasserstoffs, Stickstoffs und Chlors ausdrücken, dieselben bleiben, so wird in allen Verbindungen des Wasserstoffs, Stickstoffs und Chlors die relative Anzahl der Mischungsgewichte in beiderlei Voraussetzungen die gleiche seyn; in allen Verbindungen aber, die der Sauerstoff mit einem der drei Elemente: Wasserstoff, Stickstoff, Chlor, bildet, werden, wenn bei beiderlei Voraussetzungen 1 Mischungsgewicht Sauerstoff in der Verbindung angenommen wird, in der zweiten Voraussetzung doppelt so viele Mischungsgewichte Wasserstoff, Stickstoff oder Chlor, als in der ersten, angenommen werden müssen; oder wenn in beiden Fällen die Anzahl der Mischungsgewichte des Wasserstoffs, Stickstoffs, Chlors, dieselbe bleibt, wird nur eine
halb

halb so grosse Anzahl Mischungsgewichte Sauerstoff in der zweiten Voraussetzung angenommen werden können. So wird also das Ammoniak, welches nach der zweiten Voraussetzung aus 3 Atomen Wasserstoff und 1 Atom Stickstoff besteht (weil 3 Maasse Wasserstoffgas mit 1 Maass Stickgas Ammoniak bilden), auch nach der ersten Voraussetzung aus 3 Mischungsgewichten Wasserstoff und 1 M. G. Stickstoff bestehen; dasselbe wird bei der Chlorwasserstoffsäure, dem Chlorstickstoff der Fall seyn, welche Verbindungen ebenfalls in beiden Voraussetzungen die gleiche relative Anzahl von Mischungsgewichten enthalten müssen. Es wird aber jedoch auch in dieser Beziehung eine wesentliche Verschiedenheit in beiden Fällen statt finden. Die Mischungsgewichte der Chlorwasserstoffsäure, des Ammoniaks, u. s. f. werden nemlich durch Addition der in die Zusammensetzung eingehenden, einfachen oder mehrfachen Mischungsgewichte bestimmt; bleibt daher die Zahl, welche das Mischungsgewicht des Sauerstoffs ausdrückt, bei beiden Voraussetzungen die gleiche, so wird in der letzten Voraussetzung die Zahl, welche das Mischungsgewicht des Ammoniaks, der Chlorwasserstoffsäure, des Chlorstickstoffs ausdrückt, nur *halb so gross* als in der ersten; man muss daher, um das Verhältniss der Gleichheit *in Beziehung auf den Sauerstoff* herzustellen, diese Zahlen verdoppeln. Hieraus folgt nun die Nothwendigkeit der Annahme von sogenannten *Doppelatomen*, wie sich gleich zeigen wird.

Wir haben gesehen, dass gerade die entschieden neutralen Salze, welche die Sauerstoffsäuren mit oxydirten Basen bilden, aus einem Mischungsgewicht Säure und einem Mischungsgewicht Basis bestehen, und dass man daher bisweilen, wie z. B. bei der Borsäure, den Umstand, dass ein gewisses Salz neutral ist, als einen Fingerzeig, durch den man sich bei der Bestimmung der Anzahl von Sauerstoff-Mischungsgewichten in einer Säure leiten lässt, berücksichtigt.

Wir haben ferner gesehen, dass die einfachste Voraussetzung die ist, nach welcher in den Salzbasen, wenn das Radical der Basis mit Sauerstoff nur eine einzige Basis bildet, 1 Mischungsgewicht Sauerstoff, wenn es aber mehrere bildet, in der *stärksten* Salzbasis ebenfalls 1 Mischungsgewicht Sauerstoff auf 1 M. G. Radical angenommen wird. Dieses gilt nun, wenn man die *erste* der oben S. 498. angeführten Voraussetzungen zu Grund legt, auch für das Ammoniak, denn die neutralen Salze, welche die Sauerstoffsäuren mit Ammoniak bilden, bestehen, bei dieser ersten Voraussetzung, ebenfalls aus 1 M. G. Säure und 1 M. G. Ammoniak, und so wie die oxydirte Basis 1 M. G. Sauerstoff enthält, so enthält das Ammoniak 1 M. G. Stickstoff. — Diese Uebereinstimmung kann aber bei der *zweiten* Voraussetzung nicht mehr statt finden, denn ungeachtet die relative Anzahl von Stickstoff- und Wasserstoff- Mischungsgewichten, wie wir gesehen haben, in dieser zweiten Voraussetzung dieselbe ist, wie in der ersten, so ist dagegen das Mischungsgewicht des Stickstoffs sowohl als das des Wasserstoffs, mithin auch das Mischungsgewicht des Ammoniaks, verglichen mit dem Mischungsgewicht des Sauerstoffs, in der zweiten Voraussetzung nur halb so gross, als in der ersten. Da nun, bei der ersten Voraussetzung, 1 M. G. Ammoniak das Aequivalent ist von 1 M. G. einer oxydirten-Basis, welche 1 M. G. Sauerstoff enthält, insofern beide 1 M. G. einer Sauerstoffsäure sättigen, so muss man, bei der zweiten Voraussetzung, das Mischungsgewicht des Ammoniaks *doppelt* nehmen, wenn es das Aequivalent einer solchen oxydirten Basis seyn soll; die neutralen Ammoniaksalze würden daher, bei der zweiten Voraussetzung, aus 1 Atom Säure und 2 Atomen Ammoniak bestehen, und eine Verbindung von 1 Atom Säure und 1 Atom Ammoniak würde ein saures Salz geben. Weil man aber wegen der Neutralität dieser Salze von der Voraussetzung nicht abgehen mag, dass

1 Atom Säure mit 1 At. Ammoniak verbunden sey, so nimmt man an, dass 2 Atome Stickstoff (ein Doppelatom des Stickstoffs) mit 6 Atomen Wasserstoff (drei Doppelatomen des Wasserstoffs) 1 Atom Ammoniak bilden. Aus einem ganz ähnlichen Grunde nimmt man an, dass 2 Atome Chlor (ein Doppelatom von Chlor) mit 2 Atomen Wasserstoff (einem Doppelatom von Wasserstoff) 1 Atom Chlorwasserstoffsäure bilden, und ein Atom Salmiak besteht zwar aus 1 Atom Salzsäure und 1 Atom Ammoniak, aber ein jedes dieser zusammengesetzten Atome besteht aus Doppelatomen der in die Zusammensetzung eingehenden Elemente.

Die Salpetersäure und die Chlorsäure enthalten auf 1 Maass Stickgas } , $2\frac{1}{2}$ Maasse Sauerstoffgas. Nach der zweiten Voraussetzung werden daher diese Säuren aus 1 Atom Stickstoff } und $2\frac{1}{2}$ Atom. Sauerstoff, oder, weil keine halben Atome angenommen werden dürfen, aus 2 Atomen Stickstoff } und 5 At. Sauerstoff bestehen. Nach der ersten Voraussetzung müssen aber diese Säuren, aus den schon entwickelten Gründen, aus 1 Mischungsgewicht Stickstoff } Chlor } und 5 Mischungsgewichten Sauerstoff bestehend angenommen werden, insofern im Stickoxydul 1 M. G. Stickstoff auf 1 M. G. Sauerstoff angenommen wird. Bei beiderlei Voraussetzungen erhält man daher das gleiche Resultat; denn da, in Beziehung auf den Sauerstoff, 1 Atom Stickstoff } nach der Chlor } zweiten Voraussetzung nur halb so gross ist, als nach der ersten, so muss eine Verbindung von 2 Atomen Stickstoff } Chlor } mit 5 At. Sauerstoff in der zweiten Voraussetzung, identisch

seyn mit einer Verbindun von 1 At. Stickstoff } mit 5 At.
Chlor }

Sauerstoff in der ersten Voraussetzung. Aber selbst dann, wenn man keinen Anstand nehmen würde, halbe Atome gelten zu lassen, müsste man doch bei der zweiten Voraussetzung in der Salpetersäure sowohl als in der Chlorsäure 2 Atome Radical auf 5 Atome Sauerstoff annehmen, weil, bei der Annahme von 1 At. Radical und $2\frac{1}{2}$ At. Sauerstoff, das Atom der Salpetersäure nur halb so gross werden, und mithin nicht mehr 1 Atom einer Salzbasis sättigen könnte; das neutrale salpetersaure Kali würde dann 2 Atome Salpetersäure auf 1 Atom Kali enthalten müssen, was mit der Annahme, dass die neutralen Salze 1 Atom Säure auf 1 Atom Basis enthalten, im Widerspruch stehen würde.

Die Voraussetzung, dass gleich grosse Volumina gasförmiger Elemente auch eine gleich grosse Anzahl von Atomen enthalten, steht, so weit sie sich auf die beständigen gasförmigen Elemente, Sauerstoffgas, Wasserstoffgas, Stickgas, und das relativ immerhin noch als beständiges Gas zu betrachtende Chlor bezieht, mit keiner andern Voraussetzung, deren Richtigkeit mit grosser Wahrscheinlichkeit angenommen werden darf, im Widerspruch; nur nöthigt sie zur Annahme von Doppelatomen. Für mehrere der unbeständig gasförmigen Elemente ist aber jene Voraussetzung ganz unstatthaft, wie sich aus den Versuchen von Dumas und Mitscherlich ergibt. Von dem Schwefel kann man mit grosser Sicherheit behaupten, dass sein Mischungsgewicht sehr nahe das Doppelte von dem des Sauerstoffs ist; würde daher obige Voraussetzung richtig seyn, so müsste auch das specifische Gewicht des Schwefelgases doppelt so gross seyn, als das des Sauerstoffgases, es ist aber nicht doppelt, sondern sechsmal so gross als letzteres, mithin dreimal so gross, als es nach jener Voraussetzung seyn müsste. Eben so kann man mit ziemlicher Sicherheit behaupten, dass das M. G. des Phos-

phors nahe das Doppelte von dem des Sauerstoffs ist; aber das specif. Gew. des Phosphorgases ist nicht das Doppelte, sondern das Vierfache von dem des Sauerstoffgases, mithin doppelt so gross als es seyn sollte u. s. f.

Die Voraussetzung, dass das spezifische Gewicht der Gase der Elemente sich wie das Atomgewicht derselben verhalte, hat also jedenfalls keine allgemeine Gültigkeit, und insofern erscheint das spezifische Gewicht der Gase der Elemente als ein Moment, welches für die Bestimmung des Atomgewichtes derselben von keiner grossen Bedeutung ist. So viel scheint jedoch als ausgemacht angenommen werden zu dürfen, dass, bei gleichen Voluminibus der Gase zweier Elemente, das Gas des einen entweder eine gleiche Anzahl von Atomen enthält wie das Gas des andern Elements, oder eine Anzahl, welche ein Submultiplum oder Multiplum nach kleinen Zahlen von der Anzahl der Atome des andern Gases ist.

Wenn man nun das, was für oder gegen die beiden oft erwähnten Voraussetzungen spricht, unbefangen gegen einander abwägt, so wird man zugeben müssen, dass die erste Voraussetzung durch ihre grössere Einfachheit vor der zweiten sich empfiehlt, welche letztere die Nothwendigkeit der Annahme entweder von Doppelatomen, oder von neutralen Salzen, die 1 Mischungsgewicht Säure auf 2 M. G. Basis enthalten, mit sich führt. Würden die Volumina immer den Atomen entsprechen, was aber nicht der Fall ist so hätte man allerdings allen Grund, der zweiten Voraussetzung den Vorzug vor der ersten einzuräumen.

2) Ein zweiter Umstand, den man bei der atomistischen Ansicht zu berücksichtigen hat, ist der sogenannte *Isomorphismus* oder *Homocoomorphismus* der Körper, d. h. die Gleichheit oder wenigstens grosse Aehnlichkeit der Formen, in welchen gewisse Körper in ihrer Verbindung mit einem und demselben dritten Körper krystallisiren, mit dem sie sich in denselben Verhältnissen vereinigen. Diese

Gleichheit oder Aehnlichkeit der Formen ist nach dieser Ansicht eine mechanische Folge der atomistischen Construction, d. h. solche Körper müssen von jedem elektropositiven und elektronegativen Element eine gleich grosse Anzahl von Atomen enthalten. Die Sauerstoffmengen, die der Phosphor in der phosphorigen- und Phosphor-Säure, das Arsenik in der arsenigen und Arsenik-Säure aufnehmen, verhalten sich $= 1\frac{1}{2} : 2\frac{1}{2}$ oder $= 3 : 5$; und die Phosphorsäure sowohl als die Arseniksäure zeigen das ungewöhnliche Verhalten, dass sie in den Verbindungen, welche als neutrale zu betrachten sind, eine Quantität Basis sättigen, deren Sauerstoff $\frac{2}{3}$ ihres eigenen Sauerstoffgehalts ist; beide Säuren scheinen daher eine gleiche Anzahl Atome von Phosphor oder Arsenik und von Sauerstoff zu enthalten, und beide Säuren sind auch wirklich homöomorph, d. h. sie bilden mit Salzbasen, z. B. mit Natron durchaus *ähnliche*, d. h. solche Formen, die zu demselben Krystallsystem gehören. Hiebei wird aber vorausgesetzt, dass sich eine gleiche Anzahl Mischungsgewichte von Phosphorsäure und Arseniksäure nicht blos, sondern auch von Wasser, mit der Salzbasis verbinde. Und so schliesst man umgekehrt aus der Isomorphie oder Homöomorphie auf Gleichheit der relativen Anzahl der Atome, wenn auch unmittelbar keine solche Andeutungen, wie bei der Phosphorsäure und Arseniksäure, vorhanden sind, welche zur Voraussetzung einer solchen Gleichheit berechtigen. Der Sauerstoff des Eisenoxyduls verhält sich zu dem des Eisenoxyds (bei gleicher Menge des Eisens) $= 1 : 1\frac{1}{2}$. Man nimmt daher im Eisenoxydul 1 At. Eisen auf 1 At. Sauerstoff, im Eisenoxyd 1 At. Eisen auf $1\frac{1}{2}$ At. Sauerstoff, oder, weil halbe Atome unstatthaft sind, 2 At. Eisen auf 3 Atome Sauerstoff an. Da nun die Alaunerde mit dem Eisenoxyd isomorph ist, so schliesst man, dass auch sie aus 2 At. Aluminium und 3 At. Sauerstoff bestehe, zu welchem Schluss freilich die Verbindung des Aluminiums mit Sauerstoff selbst,

die, so viel bis jetzt bekannt ist, nur in einem einzigen Verhältniss erfolgt, auch nicht die entfernteste Berechtigung geben würde, insofern die einfachste Voraussetzung unstreitig die ist, in der Alaunerde 1 Atom Aluminium auf 1 Atom Sauerstoff anzunehmen. Ebenso schliesst man, dass Manganoxyd und Chromoxydul, als isomorph mit der Alaunerde, 2 At. Radical auf 3 At. Sauerstoff enthalten, eine Annahme, die übrigens auch schon ohne alle Rücksicht auf den Isomorphismus, gerechtfertigt erscheint, insofern man z. B. in der Chromsäure, wie oben S. 480. gezeigt worden, alle Ursache hat, 3 At. Sauerstoff auf 1 At. Chrom, und mithin im Chromoxydul 3 At. Sauerstoff auf 2 At. Chrom vorzusetzen.

Ebenso zeigen auf der einen Seite Kupferoxyd, Eisenoxydul, Kobaltoxyd, Nickeloxyd, Zinkoxyd, Manganoxydul, Bittererde, Kalk, auf der andern Seite Baryt, Strontian, Bleioxyd, wenn diese Salzbasen mit einer gleichen Anzahl von Mischungsgewichten entweder der Schwefelsäure oder der Kohlensäure, und im Fall dass Wasser in die Verbindung eingeht, zugleich mit einer gleichen Anzahl von Mischungsgewichten Wasser verbunden sind, (denn verschiedene Mengen von Krystallwasser machen, dass ein Salz bei übrigens gleichbleibendem quantitativem Verhältniss der Säure und Basis, in wesentlich verschiedenen Formen krystallisirt) ganz ähnliche Formen; man schliesst daher aus der Aehnlichkeit dieser Formen auf eine gleiche Anzahl von Atomen der Radicale und des Sauerstoffs in diesen verschiedenen Salzbasen. Wenn man also die relative Anzahl von Atomen des Radicals und Sauerstoffs in Einer dieser verschiedenen Salzbasen anzugeben vermag, so enthalten alle übrigen dieselbe relative Anzahl von Atomen. Da das Eisen im Oxydul 1, im Oxyd $1\frac{1}{2}$ Theile Sauerstoff aufnimmt, so hat man allen Grund, im Eisenoxydul 1 Atom Eisen auf 1 At. Sauerstoff, im Eisenoxyd 2 At. Eisen auf

3 At. Sauerstoff anzunehmen; man wird daher auch in allen übrigen, dem Eisenoxydul isomorphen Salzbasen 1 At. Radical auf 1 At. Sauerstoff, und in den dem Eisenoxyd isomorphen, 2 At. Radical auf 3 At. Sauerstoff annehmen. — Die Erscheinungen des *Dimorphismus*, welche zeigen, dass ein und derselbe Körper sehr oft in zwei verschiedenen, auf einander nicht reducirbaren (verschiedenen Krystallsystemen angehörigen) Formen krystallisiren kann, benehmen jedoch diesem Moment einen Theil seines Werthes, oder verwickeln doch jedenfalls die Folgerungen, die aus den Erscheinungen des Isomorphismus abgeleitet werden.

Endlich dürfte einst, unabhängig von der atomistischen Ansicht, bei der Bestimmung des Mischungsgewichtes der Elemente, ein von Dulong und Petit entdecktes höchst merkwürdiges Gesetz berücksichtigt werden. Diese fanden nemlich, dass das Mischungsgewicht der Elemente immer kleiner wird, während ihre specifische Wärme grösser wird, und dass namentlich das Product des Mischungsgewichtes eines Elements in die specifische Wärme desselben Elements in sehr vielen Fällen dieselbe Zahl gibt. Das Mischungsgewicht des Schwefels z. B. ist = 16, seine specif. Wärme = 0.188; das M. G. des Kupfers = 32, seine specif. Wärme = 0.0949; und $16 \times 0.188 = 3.008$, $32 \times 0.0949 = 3.037$, welche Zahlen wenig von einander verschieden sind. Dieses Gesetz gilt für sehr viele Elemente, und man würde, wenn dasselbe allgemein gültig wäre, aus der bekannten specifischen Wärme der Elemente und dem zugleich bekannten Mischungsgewicht eines derselben, das Mischungsgewicht der übrigen berechnen können. Für einige Elemente, wie Arsenik, Antimon, passt jedoch dieses Gesetz nicht, indem das Product des Mischungsgewichtes in die specifische Wärme eine Zahl gibt, welche in gar keinem bestimmten Verhältniss zu der Zahl steht, welche das Product des Mischungsgewichtes anderer Elemente in ihre specifische Wär-

me gibt; bei noch andern Elementen gibt dieses Product eine Zahl, welche das Doppelte oder $1\frac{1}{2}$ fache von der Zahl ist, welche hätte gefunden werden sollen, wenn anders das Mischungsgewicht richtig bestimmt war. Bis jetzt liess sich daher von diesem Gesetz auf die Bestimmung der Mischungsgewichte keine sichere Anwendung machen.

Ueber die Anwendung des bisher Gesagten auf die Bestimmung der Mischungsgewichte aller einzelnen Elemente.

Wenn wir die relative Grösse des Mischungsgewichtes (Atoms) für ein jedes einzelne Element bestimmt haben, so ist es klar, dass damit zugleich die *relative* Anzahl von Mischungsgewichten in jeder aus zwei Elementen zusammengesetzten Verbindung gegeben ist, deren Zusammensetzung bekannt ist. Die Schwefelsäure z. B. besteht in 100 Theilen aus 40 Th. Schwefel und 60 Th. Sauerstoff; nun verhält sich $40 : 60 = 16$ (Mischungsgewicht des Schwefels) $: 24$; die Zahl 24 ist aber dreimal so gross, als das Mischungsgewicht des Sauerstoffs, welches $= 8$ ist. Wir finden also, dass die Schwefelsäure aus 1 M. G. Schwefel und 3 M. G. Sauerstoff besteht. Wir können auch setzen: $40 : 60 =$

$\left. \begin{array}{l} x \\ 5\frac{1}{3} \end{array} \right\} : 8$ (Mischungsgewicht des Sauerstoffs). So finden wir, dass $5\frac{1}{3}$, d. h. $\frac{1}{3}$ des Mischungsgewichts des Schwefels (nämlich $\frac{16}{3}$) mit 1 M. G. Sauerstoff, oder also wieder 1 M. G. Schwefel mit 3 M. G. Sauerstoff in der Schwefelsäure verbunden sind.

Ebenso finden wir aus der bekannten Zusammensetzung einer Verbindung zweiter Ordnung, die relative Anzahl der Mischungsgewichte der diese Verbindung zusammensetzenden Verbindungen erster Ordnung. Ob z. B. eine Verbindung von Schwefelsäure und Kali, einfach oder doppelt schwefelsaures Kali sey, ergibt sich unmittelbar aus der be-

kannten Grösse der Mischungsgewichte der Schwefelsäure und des Kalis und der bekannten Zusammensetzung des schwefelsauren Kalis.

Nur in Einer Beziehung können wir, jedoch blos bei Zugrundlegung der zweiten der oben erwähnten Voraussetzungen, zweifelhaft seyn, ob nemlich die Verbindung aus einem, oder aus 2 Atomen (Doppelatom) eines jeden Elements bestehe. So besteht z. B. 1 Atom Salzsäure aus 2 At. Chlor und 2 At. Wasserstoff, nicht aus 1 Atom eines jeden der beiden Elemente.

Bei der Bestimmung des Mischungsgewichtes eines Elements lässt man sich aber, wie wir schon gesehen haben, hauptsächlich durch die mehrfachen Verbindungen leiten, welche dasselbe mit einem andern Element, namentlich mit dem Sauerstoff eingeht. Wenn wir nun aus den Verbindungen der Elemente mit Sauerstoff die Grösse der Mischungsgewichte aller dieser Elemente bestimmen, so ist damit die relative Anzahl der Mischungsgewichte der Elemente und ihrer Verbindungen, in allen möglichen Verbindungen erster und höherer Ordnungen unabänderlich bestimmt.

Zur Abkürzung hat Berzelius die verschiedenen Elemente mit den Anfangsbuchstaben ihres lateinischen Namens bezeichnet, und zwar so, dass die nicht metallischen Elemente nur einen einzigen Buchstaben erhalten, und nur bei möglicher Verwechslung mit einem andern nicht metallischen Element noch einen weiteren; die metallischen Elemente aber nur dann einen einzigen Buchstaben erhalten, wenn gar keine Verwechslung möglich ist.

O — Sauerstoff (Oxygenium)	Cl — Chlor
H — Wasserstoff (Hydrogenium)	Br — Brom
	J — Jod
N — Stickstoff (Nitrogenium)	F — Fluor
S — Schwefel	P — Phosphor
Se — Selen	As — Arsenik

C —Kohlenstoff (Carbo)	Su —Zinn (Stannum)
B —Bor	Pb —Blei (Plumbum)
Si —Silicium	Cd —Cadmium
Cr —Chrom	Zn —Zink
V —Vanadium	Co —Kobalt
Mo—Molybdän	Ni —Nickel
W —Wolfram	Fe —Eisen (Ferrum)
Sb —Antimon (Stibium)	Mn —Mangan
Te —Tellur	Ce —Cerium
Ta —Tantal	Al —Aluminium
Ti —Titan	Zr —Zirconium
Os —Osmium	Th —Thorium
Ir —Iridium	Y —Yttrium
R —Rhodium	Be —Beryllium
Pt —Platin	Mg—Magnesium
Pd —Palladium	Ca —Calcium
Hg —Quecksilber (Hydrargy- rium)	Sr —Strontium
Ag —Silber (Argentum)	Ba —Barium
Cu —Kupfer (Cuprum)	L —Lithium
U —Uran	Na —Natrium
Bi —Wissmuth (Bismuthum)	K —Kalium

Die Verbindung zweier einfachen Stoffe wird durch das Zeichen + bezeichnet; z. B. Kali durch $K + O$, Schwefelsäure durch $S + 3O$.

Die Doppelatome werden dadurch bezeichnet, dass man im untern Drittheil des Zeichens für das einfache Atom einen Strich zieht: z. B. N (Doppelatom des Stickstoffs), H (Doppelatom des Wasserstoffs), Cl (Doppelatom des Chlors).

Die übrigen Bezeichnungen werden weiter unten angegeben werden.

Ich will nun zeigen, auf welche Weise das Mischungsgewicht der einzelnen Elemente bestimmt wird, und dabei auf die Verschiedenheiten aufmerksam machen, welche für

die Bezeichnungsart der Verbindungen sich ergeben, je nachdem man von verschiedenen Voraussetzungen bei der Bestimmung der Anzahl der Mischungsgewichte in einer Verbindung ausgeht. Dem Anfänger wird es dann sehr leicht werden, die verschiedene Sprache zu verstehen, welcher sich verschiedene Chemiker zur Bezeichnung der gleichen Sache bedienen.

Die Zahlen, welche verschiedene Chemiker für die Mischungsgewichte festsetzen, können aus drei Ursachen verschieden seyn.

1) Weil Einige das Mischungsgewicht des Wasserstoffs, Andere das des Sauerstoffs oder irgend eines andern Elements einer gegebenen Zahl, namentlich der Zahl 1, 10 oder 100 gleich setzen. Es ist einleuchtend, dass diese Verschiedenheit in den Zahlen der Mischungsgewichte eine durchaus unwesentliche ist, und dass, wenn bei der Bestimmung der Mischungsgewichte im Uebrigen die gleichen Rücksichten in beiden Fällen genommen würden, die Zahlen selbst zwar verschieden gross, aber, worauf es allein ankommt, die *Verhältnisse* derselben zu einander die gleichen wären, und aus der für eine bestimmte Voraussetzung (Wasserstoff = 1 oder Sauerstoff = 1) gefundenen Grösse der Mischungsgewichte unmittelbar diejenige gefunden werden könnte, welche den Mischungsgewichten bei einer andern Voraussetzung angehört. Setzt man z. B. das M. G. des Wasserstoffs = 1, so ist das des Sauerstoffs = 8; soll nun aber das M. G. des Sauerstoffs = 1 seyn, so hat man $8 : 1 = 1 : x$ und $x = 0.125 =$ M. G. des Wasserstoffs. — Auf diese ganz ausserwesentliche Verschiedenheit wird daher in der Folge keine Rücksicht genommen werden, und ich will bei dieser Gelegenheit nur noch die Gründe angeben, durch welche die verschiedenen Chemiker bewogen wurden, das Mischungsgewicht entweder des Wasserstoffs oder des Sauerstoffs = 1 zu setzen.

Prout glaubte annehmen zu dürfen, dass wenn das Atom des Wasserstoffs = 1 gesetzt wird, die Atome aller übrigen Elemente Multipla nach ganzen Zahlen von der Atomzahl des Wasserstoffs seyen, d. h. dass sich dann die Mischungsgewichte aller übrigen Elemente durch ganze Zahlen ausdrücken lassen. Wäre diese Beziehung vollkommen begründet, so würde man nicht umhin können, sie als ein merkwürdiges Naturgesetz zu betrachten. Allerdings lassen sich die Mischungsgewichte mehrerer Körper durch ganze Zahlen ausdrücken, wenn das M. G. des Wasserstoffs = 1 gesetzt wird, und die kleinen Abweichungen von dem wirklichen Versuch lassen sich häufig aus Fehlern erklären, die möglicherweise bei der Analyse der Verbindungen, aus welchen man die Mischungsgewichte ableitet, begangen worden seyn konnten. In einigen Fällen sind jedoch die Abweichungen zu gross, und man wird daher auf diese Ansicht um so weniger ein Gewicht legen dürfen, als es ganz natürlich ist, dass die Atome vieler Elemente, ohne den Resultaten der Analysen zu grossen Zwang anzuthun, in ganzen Zahlen sich ausdrücken lassen, da sie sämmtlich sehr gross in Vergleich mit dem Atom des Wasserstoffs sind.

Der Grund, aus welchem andere Chemiker es vorziehen, das Atomgewicht des Sauerstoffs = 1 oder = 100 zu setzen, ist der, weil der Sauerstoff weit mehr Verbindungen eingeht, als der Wasserstoff, und weil, wenn ein Körper sich mit mehreren Atomen Sauerstoff verbinden kann (was so oft vorkommt), die Addition dieser Sauerstoffatome bei dieser Bezeichnungsweise bequemer wird. —

Ich nehme hier das Atom des Wasserstoffs = 1 an, blos aus dem Grunde, weil dann die Atome vieler anderer Elemente füglich in ganzen Zahlen ausgedrückt werden können, um so mehr, da es mir hier blos darum zu thun ist, eine klare Vorstellung von dem Mischungsgewicht zu geben, nicht aber darum, die Mischungsgewichte der Körper mit der grössten Schärfe anzugeben.

2) Eine zweite Ursache, warum die Zahlen der Mischungsgewichte verschieden gross seyn können, ist die, weil bei der Berechnung der Mischungsgewichte von einander abweichende Analysen von Verbindungen zu Grunde gelegt werden können. Wenn man z. B. annimmt, dass die Phosphorsäure 42.6 proc. Phosphor enthalte, so ist es einleuchtend, dass eine andere Zahl für das Mischungsgewicht des Phosphors gefunden werden muss, als bei der Annahme von 44 proc. Phosphor in dieser Säure, wenn man übrigens bei der Bestimmung des Mischungsgewichts des Phosphors dieselben Voraussetzungen zu Grunde legt. — Die hiervon abhängenden Verschiedenheiten in der Grösse der Mischungsgewichte sind in der Regel sehr unbedeutend und kommen schon deswegen kaum in Betracht, weil sich erwarten lässt, dass sie immer mehr verschwinden werden, je öfter und mit je grösserer Genauigkeit man die Analysen wiederholen wird.

3) Die einzige *wesentliche* Verschiedenheit in der Grösse der Zahlen, welche die Mischungsgewichte ausdrücken, rührt, wie schon oben bemerkt wurde, davon her, dass verschiedene Chemiker eine verschiedene relative Anzahl von Mischungsgewichten in den Verbindungen erster Ordnung annehmen. Könnte man sich in Hinsicht auf die relative Anzahl von Mischungsgewichten in den Verbindungen erster Ordnung vereinigen, so würde keine wesentliche Verschiedenheit in der Grösse der Mischungsgewichte und der Art, die einfacheren und zusammengesetzteren Verbindungen zu bezeichnen, ferner statt finden können.

Ich gehe nun zu der Bestimmung der Mischungsgewichte der einzelnen Elemente über, wobei ich mich übrigens auf das bereits Erörterte beziehe, indem ohnediss Dasjenige, was ich nun anführen werde, grösstentheils blosser Wiederholung ist.

Wasserstoff. H. — das Mischungsgewicht desselben wird = 1 angenommen,

Sauerstoff. O. — Nimmt man in dem Wasser 1 M. G. Sauerstoff auf 1 M. G. Wasserstoff an, so gibt die Analyse des Wassers die Zahl 8 für das M. G. des Sauerstoffs; aber die Zahl 16, wenn das Wasser (nach der Volumenstheorie) 2 M. G. Wasserstoff enthält.

Stickstoff. N. — Werden in dem Stickoxydulgas gleich viele M. G. Stickstoff und Sauerstoff, und im Wasser gleich viele M. G. Wasserstoff und Sauerstoff angenommen, so ist das M. G. des Stickstoffs = 14. Es folgt dieses unmittelbar aus der specif. Schwere des Stickgases und Sauerstoffgases, in Verbindung mit der Thatsache, dass 1 Maass Stickgas mit $\frac{1}{2}$ M. Sauerstoffgas zu Stickoxydulgas sich verbindet. — Nimmt man dagegen, nach der Volumenstheorie, in dem Stickoxydulgas, welches aus gleichen Maassen Stickgas und Sauerstoffgas besteht, gleich viele M. G. Stickstoff und Sauerstoff an, so ist das M. G. des Stickstoffs wiederum = 14, vorausgesetzt, dass, derselben Theorie gemäss, das M. G. des Sauerstoffs = 16 und nicht = 8 ist.

In Beziehung auf den Sauerstoff ist also allerdings das M. G. des Stickstoffs, gerade wie das des Wasserstoffs, nach dieser Volumenstheorie nur halb so gross als nach der ersten Voraussetzung. Während daher, nach der ersten Voraussetzung, das M. G. der Salpetersäure $N + 5O$ ist, so muss es dagegen, nach der Volumenstheorie, durch $2N + 5O$ oder $N + 5O$ bezeichnet werden. Ein Mischungsgewicht Salpetersäure sättigt 1 M. G. Basis, z. B. Kali ($K + O$), welches 1 M. G. Sauerstoff auf 1 M. G. Metall enthält. $N + 5O$ (nach der ersten Voraussetzung, die ich a nennen will) ist aber halb so gross als $2N + 5O$ (nach der zweiten Voraussetzung oder der Volumenstheorie, die ich b nennen will), denn $O(a)$ ist = $\frac{1}{2} O(b)$ und $N(a)$ ist = $N(b)$ also = $\frac{1}{2} \times 2N(b)$; aber auch $K + O(a)$ ist = $\frac{1}{2}(K + O)(b)$, weil $O(a) = \frac{1}{2} O(b)$ und mithin $K(a)$ ebenfalls = $\frac{1}{2} K(b)$ ist, indem man so-

wohl bei a als bei b voraussetzt, dass das Kali aus 1 M. G. Kalium und 1 M. G. Sauerstoff bestehe.

Die relativen Mengen von Salpetersäure und Kali sind also wirklich in beiden Annahmen a und b dieselben, und hierauf allein kommt es an; aber das M. G. des salpetersauren Kalis = $(N + 5O) + (K + O)$ (a) ist die Hälfte von dem M. G. des salpetersauren Kalis $(2N + 5O) + (K + O)$ (b); d. h. in Beziehung auf den = 1 gesetzten Wasserstoff ist das M. G. der Salpetersäure, des Kalis und des salpetersauren Kalis nach b doppelt so gross als nach a. Wenn man die Sache genau betrachtet, so stellt eigentlich $2N + 5O$ (b) ein doppeltes Mischungsgewicht der Salpetersäure vor, denn wenn man in der Volumenstheorie, die Annahme halber Mischungsgewichte (Atome) gestatten wollte, so würde $N + 2\frac{1}{2}O$ das Mischungsgewicht der Salpetersäure seyn, aber das eigentliche *Aequivalent* der Salpetersäure ist allerdings $2(N + 2\frac{1}{2}O)$ oder $2N + 5O$ (in der Voraussetzung nemlich, dass das Kali z. B. $K + O$, und nicht $K + \frac{1}{2}O$ ist), denn wenn z. B. 1 M. G. Schwefelsäure (= $S + 3O$, wie wir später sehen werden) 1 M. G. Kali sättigt, so wird in die Zusammensetzung $(S + 3O)(K + O)$, die Verbindung $2N + 5O$ und nicht die von $N + 2\frac{1}{2}O$ (nach b) substituiert werden müssen, wenn *neutrales* salpetersaures Kali entstehen soll, weil in den neutralen salpetersauren Salzen der Sauerstoff der Säure das 5 fache von dem der Basis beträgt, so wie er in den neutralen schwefelsauren Salzen das 3 fache von dem der Basis ist.

Was die Verbindung des Stickstoffs mit dem Wasserstoff zu Ammoniak betrifft, so habe ich oben ausführlich auseinander gesetzt, dass nach a sowohl als nach b das Mischungsgewicht des Ammoniaks mit der Volumenstheorie in Uebereinstimmung ist, dass aber nach a das Ammoniak seinem wahren *Aequivalent* nach $N + 3H$, nach b aber $2N + 6H$

6H oder $N + 3H$ ist, ganz übereinstimmend mit dem, was für die Salpetersäure gilt.

Die Mischungsgewichte des Wasserstoffs, Sauerstoffs, Stickstoffs, der Salpetersäure, des Ammoniaks sind also

	Nach a	Nach b
Wasserstoff	H = 1	H = 1
Sauerstoff	O = 8	O = 16
Stickstoff	N = 14	N = 14
Salpetersäure	$(N + 5O) = 54$	$(2N + 5O) = 108$
Ammoniak	$(N + 3H) = 17$	$(N + 3H) = 34$

Schwefel. S. — Der Schwefel verbindet sich in der unterschwefligen - schwefligen - Unterschweifelsäure - und Schwefelsäure mit 1, 2, $2\frac{1}{2}$, 3 Antheilen Sauerstoff; ausserdem ist der Sauerstoff der Schwefelsäure das Dreifache von dem Sauerstoff der Basis, welche sie sättigt. Nach a ist mithin 1 M. G. Schwefel in der unterschwefligen Säure mit 1, in der schwefligen mit 2, in der Unterschweifelsäure mit $2\frac{1}{2}$, in der Schwefelsäure mit 3 M. G. Sauerstoff verbunden. Aber die Unterschweifelsäure enthält fünfmal so viel Sauerstoff als die Basis, mit welcher sie ein neutrales Salz bildet. Will man daher die Annahme festhalten, dass in den entschieden neutralen Salzen 1 M. G. Säure mit 1 M. G. Basis verbunden sey, so muss man auch in der Voraussetzung a, bei welcher man, wo es nur immer annehmbar ist, das elektropositive Element mit einem einzigen Mischungsgewicht in den Verbindungen auftreten lässt, annehmen, dass 2 M. G. Schwefel mit 5 M. G. Sauerstoff verbunden seyen. In der atomistischen Theorie, welche halbe Atome verwirft, versteht sich dieses von selbst.

Da nun die Schwefelsäure aus 40 Th. Schwefel und 60 Th. Sauerstoff besteht und 1 M. G. Schwefel auf 3 M. G. Sauerstoff enthält, so verhält sich das M. G. des Schwefels zu dem des Sauerstoffs = $40 : \frac{1}{3} \times 60$. Ist daher das M. G. des Sauerstoffs = 8, so ist das des Schwefels = 16; ist ersteres = 16, so ist letzteres = 32. Nach a ist daher das

M. G. der Schwefelsäure = $S + 3O = 40$, das der Unterschweifelsäure = $2S + 5O = 72$, das der schwefligen Säure = $S + 2O = 32$, das der unterschweifigen Säure = $S + O = 24$. Nach b sind diese Mischungsgewichte doppelt so gross. Das auffallendste Verhalten unter diesen Säuren zeigt die Unterschweifelsäure, deren Mischungsgewicht viel grösser ausfällt, als das der Schwefelsäure. Wenn man jedoch bedenkt, dass eigentlich 1 M. G. Unterschweifelsäure aus 1 M. G. Schwefelsäure = 40 und 1 M. G. schwefliger Säure = 32 besteht, so wird man dieses Verhalten nicht mehr auffallend finden. Ein neutrales unterschweifelsaures Salz wird nemlich durch Glühen so zersetzt, dass 1 M. G. schwefligsaures Gas fortgeht und 1 M. G. Schwefelsäure mit 1 M. G. Basis verbunden, d. h. ein neutrales schwefelsaures Salz zurückbleibt. Genau betrachtet ist daher ein neutrales unterschweifelsaures Salz ein saures Salz, indem es nach Verlust von Säure (schweflige Säure) neutral bleibt.

In den beiden Voraussetzungen a und b wird also das Mischungsgewicht des Schwefels in *Beziehung auf den Sauerstoff* auf die gleiche Weise bestimmt und steht daher zu dem Mischungsgewicht des Sauerstoffs in demselben Verhältniss. In Beziehung auf den Wasserstoff aber ist, aus dem schon angeführten Grunde, das M. G. des Schwefels nach b doppelt so gross als nach a.

Betrachten wir nun auch die Zusammensetzung des Schwefelwasserstoffs nach beiden Voraussetzungen. Ein Schwefelmetall, welches, gerade so wie die Salzbasis dieses Metalls aus 1 M. G. Metall und 1 M. G. Sauerstoff besteht, auf 1 M. G. Metall auch 1 M. G. Schwefel enthält und durch Wasser zersetzt wird, gibt schwefelwasserstoffsaures Metalloxyd. Hier nimmt also das Metall 1 M. G. Sauerstoff aus dem Wasser auf, und 1 M. G. Wasserstoff (nach a), oder 2 M. G. Wasserstoff (nach b) verbinden sich mit 1 M. G. Schwefel. Der Schwefelwasserstoff ist daher nach a:

$S + H = 16 + 1 = 17$, nach $b : S + 2H$ (oder $S + H) = 32 + 2 = 34$. (Dass das M. G. des Wasserstoffs = 1 nach b doppelt genommen werden müsse, folgt schon daraus, weil auch das M. G. des Schwefels doppelt so gross ist.)

Selen. Se. — Das Selen ist dem Schwefel durchaus analog. Es bildet mit Sauerstoff zwei Säuren; die eine, die selenige, entspricht der schwefeligen Säure; sie bildet, wie diese, mit Basen neutrale Salze, in welchen der Sauerstoff der Säure das Doppelte ist von dem der Basis. Die andere, die Selensäure, gibt neutrale Salze, in denen, gerade wie in den schwefelsauren Salzen, der Sauerstoff der Säure das Dreifache ist von dem der Basis. Ausserdem sind die selensauren Salze mit den schwefelsauren isomorph. Da mithin die selenige Säure $Se + 2O$ ist und aus 71.3 Selen und 28.6 Sauerstoff besteht, so ist das M. G. des Selens nach $a = 40$, nach $b = 80$, und die selenige Säure nach $a = 56$, nach $b = 112$; das der Selensäure nach $a = 64$, nach $b = 128$; das M. G. des Selenwasserstoffs nach $a = 41$, nach $b = 82$. Im Verhältniss zu dem Mischungsgewicht des Sauerstoffs und Schwefels ist mithin das M. G. des Selens nach a und b gleich gross; im Verhältniss zu dem des Wasserstoffs aber nach b doppelt so gross als nach a .

Chlor. Cl. — Nach der Volumenstheorie ist das Mischungsgewicht des Chlors = 35.4, weil 1 Maass Chlor sich mit 1 Maass Wasserstoffgas zu salzsaurem Gas verbindet, mithin das M. G. des Chlors zu dem des Wasserstoffs in demselben Verhältniss steht, wie die specifischen Gewichte beider Gase. Da aber die Chlorsäure fünfmal so viel Sauerstoff enthält, als die Basen, mit welchen sie neutrale Salze bildet, und 1 Maass Chlor mit $2 \frac{1}{2}$ Maass Sauerstoffgas, Chlorsäure bildet, so muss die Chlorsäure $2 Cl + 5 O$ seyn. Die Voraussetzung a stimmt in Beziehung auf den Wasserstoff ebenfalls mit der Volumenstheorie überein, denn 1 M. G. Chlor ist nach ihr mit 1 M. G. Wasserstoff zu Salzsäure
34..

verbunden. Das Mischungsgewicht des Chlors wird daher nach a und b durch dieselbe Zahl ausgedrückt, indem in beiden Fällen das M. G. des Wasserstoffs = 1 gesetzt wird: aber in Beziehung auf das M. G. des Sauerstoffs, das nach $a = 8$, nach $b = 16$ ist, wird das M. G. des Chlors nach a doppelt so gross als nach b . Die Voraussetzung a , nach welcher das Wasser aus 1 M. G. Sauerstoff und 1 M. G. Wasserstoff, die Salzsäure aus 1 M. G. Chlor und 1 M. G. Wasserstoff besteht, erscheint in Hinsicht auf das Chlor weit einfacher als die auf die Volumenstheorie gegründete Voraussetzung b , nach welcher, wie oben gezeigt wurde, 1 Atom Salzsäure aus 1 Doppelatom von Chlor und 1 Doppelatom von Wasserstoff bestehend angenommen werden muss. In beiden Voraussetzungen werden alle stärkeren Salzbasen als Verbindungen von 1 M. G. Metall und 1 M. G. Sauerstoff betrachtet; die Voraussetzung a setzt sogar diese Zusammensetzung bei *allen* Salzbasen voraus, wenn sie nicht durch die Existenz *mehrerer* Salzbasen, die ein Radical mit Sauerstoff bildet, zu einer andern Annahme genöthigt wird. Verwandeln sich nun diese Salzbasen in neutrale salzsaure Metalloxyde, so müssen sie nach a 1 M. G. Chlor und 1 M. G. Wasserstoff, nach b aber 2 M. G. Chlor und 2 M. G. Wasserstoff aufnehmen; zersetzt sich daher das salzsaure Metalloxyd in Wasser und in Chlormetall, so besteht dieses Chlormetall nach a aus 1 M. G. Chlor und 1 M. G. Metall, nach b aber aus 2 M. G. Chlor und 1 M. G. Metall. Alle Chlormetalle, die den stärkeren Salzbasen entsprechen, bestehen daher nach b aus 1 Atom Metall und 1 Doppelatom von Chlor, und ihre Benennung ist, wenn R das Metall (Radical) bedeutet, RCl , nach a dagegen RCl , welche letztere Annahme offenbar die einfachere ist, insofern gerade diese Verbindungen von Metall und Chlor die innigsten sind.

Brom. (Br.) und *Jod.* (J.) — Diese beiden Elemente sind dem Chlor vollkommen analog. In den neu-

tralen bromsauren und iodsauen Salzen ist, wie in den entsprechenden chloresauren Salzen, die Menge des Sauerstoffs der Säure das Fünffache von der Menge des Sauerstoffs der Basis; man trägt daher, bei beiderlei Voraussetzungen a und b, die Zusammensetzung der Chlorsäure auch auf die Bromsäure und Jodsäure über, ungeachtet bei diesen Elementen nicht die Mannigfaltigkeit von Verbindungen mit Sauerstoff statt findet, wie bei dem Chlor, vielmehr bis jetzt nur eine einzige Verbindung des Broms, und zwei Verbindungen des Jods mit Sauerstoff mit Sicherheit bekannt sind.

Nach a ist daher die Bromsäure und Jodsäure $\text{Br} + 5\text{O}$, $\text{J} + 5\text{O}$, nach b: $\text{Br} + 5\text{O}$, $\text{J} + 5\text{O}$. Hieraus und aus der bekannten Zusammensetzung dieser Säuren lassen sich nun die Mischungsgewichte dieser Elemente bestimmen, deren Grösse nach dem bei dem Chlor Gesagten, bei beiden Voraussetzungen, a und b, die gleiche seyn muss. Das Atom des Broms ist = 78.34, das Atom des Jods = 123.2.

Fluor. F. — Das Atom des Fluors wird in beiden Voraussetzungen nach Analogie mit dem Chlor bestimmt. Da man keine Verbindungen desselben mit Sauerstoff kennt, so bestimmt man das Gewicht eines Atoms Fluor aus den Fluormetallen. Wird ein Metall durch R bezeichnet, so ist nach a ein Fluormetall $\text{R} + \text{F}$, nach b: $\text{R} + \text{F}$. In beiden Voraussetzungen wird, aus den bei dem Chlor angeführten Gründen, die gleiche Zahl für das Atom des Fluors gefunden, und zwar 18.7.

Phosphor. P. — Der Phosphor verbindet sich in der phosphorigen- und der Phosphor-Säure mit Sauerstoffmengen, die sich wie $1\frac{1}{2}$: $2\frac{1}{2}$ verhalten; überdiss enthält in denjenigen phosphorsauren Salzen, welche man Ursache hat als neutrale zu betrachten, die Phosphorsäure $2\frac{1}{2}$ mal den Sauerstoff der Basis. Nach a wird daher das Mischungsgewicht der phosphorigen Säure $\text{P} + 1\frac{1}{2}\text{O}$, das der Phosphorsäure $\text{P} + 2\frac{1}{2}\text{O}$; nach der Voraussetzung b dagegen, welche die Annahme von halben Atomen nicht gestattet, wird ersteres

Mischungsgewicht $2P+3O$, letzteres $2P+5O$ seyn. In Beziehung auf den Sauerstoff wird daher nach beiden Voraussetzungen das Mischungsgewicht des Phosphors gleich gross, daher die Zahl, welche dieses Mischungsgewicht ausdrückt, nach b doppelt so gross seyn als nach a , weil auch die Zahl für den Sauerstoff nach b doppelt so gross ist als nach a . Die Zusammensetzung der Phosphorsäure gibt das Mischungsgewicht des Phosphors = 16 (für a), = 32 (für b). Die neutralen phosphorsauren Salze können aber nach b nicht mehr als Verbindungen von 1 M. G. Säure mit 1 M. G. Basis, sondern müssen als Verbindungen von 1 M. G. Säure mit 2 M. G. Basis betrachtet werden, weil die 5 M. G. Sauerstoff der Säure 2 M. G. Sauerstoff in der Basis, also 2 M. G. Basis voraussetzen. Das sogen. neutrale phosphorsaure Natron z. B. ist nach a , $(P + 2\frac{1}{2}O) + (N + O)$; nach b dagegen $(2P + 5O) + 2(N + O)$.

Arsenik. As. — Von ihm gilt ganz dasselbe, was vom Phosphor angeführt wurde, denn das Arsenik verbindet sich in der arsenigen- und Arsenik-Säure, gerade wie der Phosphor, mit Sauerstoffmengen, die sich verhalten = $1\frac{1}{2} : 2\frac{1}{2}$. Sein Atomgewicht ist nach a : 37.6, nach b : 75.2.

Kohlenstoff. C. — Die Kohle verbindet sich in dem Kohlenoxyd, der Oxalsäure, der Kohlensäure, mit dem Sauerstoff in dem Verhältniss von 1, $1\frac{1}{2}$, 2, und da in denjenigen kohlensauren Salzen, in welchen die Kohlensäure die innigste Verbindung mit der Basis eingeht, und die man daher als neutrale betrachtet, der Sauerstoff der Kohlensäure das Doppelte ist von dem der Basis, so ist die einfachste Voraussetzung die, dass die Kohlensäure $C+2O$, mithin das Kohlenoxyd $C+O$ sey. Die Oxalsäure könnte somit $C+1\frac{1}{2}O$ seyn: weil aber dann die neutralen oxalsauren Salze 2 M. G. Säure auf 1 M. G. Basis enthalten würden, so setzt man das M. G. der Oxalsäure = $2C+3O$, gerade wie man das M. G. der Unterschwefelsäure = $2S+5O$, und nicht = $S+2\frac{1}{2}O$

annimmt. Ein M. G. neutrales oxalsaures Salz besteht daher aus $(2C+3O) + (R+O)$, wenn R das Metall der salzfähigen Basis bedeutet; beim Glühen geht 1 M. G. Kohlenoxydgas $= C+O$ weg und es bleibt daher eine Verbindung von $C+2O$ mit $R+O$, d. h. ein neutrales kohlen-saures Salz zurück, wenn die Basis bei der Glühhitze die Kohlen-säure festhält, wie dieses bei den Alkalien der Fall ist. Es findet mithin hier etwas ganz analoges, wie bei den neutralen unterschwefelsauren Salzen statt, die durch Hitze ebenfalls in schwefligsaures Gas und neutrales schwefelsaures Salz zersetzt werden. — In der atomistischen Theorie liegt Nichts, was obiger Annahme widerspräche, denn das Gewicht der für sich ganz feuerbeständigen Kohle kann in gasförmigem Zustand direct nicht bestimmt werden, und es sind in dieser Beziehung verschiedene Hypothesen gestattet. Da nemlich die Kohle in ihrer Verbindung mit Sauerstoff z. B., gasförmig wird, so kann man sich vorstellen, ein gewisses Volumen von Kohlenstoffdampf verbinde sich mit einem gewissen Volumen von Sauerstoffgas zu Kohlenoxydgas oder zu kohlen-saurem Gas. Es ist bequem, einen solchen, wenn gleich für sich nicht darstellbaren, Kohlenstoffdampf in die Berechnungen aufzunehmen. In der atomistischen Theorie ist z. B. die Annahme gestattet (welche mit der zuvor aufgestellten Voraussetzung zusammenfällt), dass 2 Volum. Sauerstoffgas sich mit 1 Vol. Kohlenstoffdampf zu 2 Vol. kohlen-stoffsaurem Gas verbinden. Diese Voraussetzung stimmt nicht nur damit überein, dass die Kohlen-säure doppelt so viel Sauerstoff enthält, als die Basen, welche sie sättigt, mithin auf 1 Atom Kohle 2 At. Sauerstoff, sondern auch mit einem gewöhnlichen Verhalten, nach welchem sich gasförmige Körper bei ihrer Verbindung mit einander zusammenziehen, denn auf gleiche Weise bilden z. B. 2 Vol. Stickgas mit 1 Vol. Sauerstoffgas 2 Vol. Stickoxydulgas; 2 Vol. Wasserstoffgas mit 1 Vol. Sauerstoffgas 2 Vol. Wasserdampf.

Die Kohlensäure ist in diesem Fall wiederum $C+2O$, und da sie aus 27.3 Kohlenstoff, und 72.7 Sauerstoff besteht, so verhält sich das Gewicht eines Atoms Kohle zu dem Gewicht eines Atoms Sauerstoff $= 27.3 : \frac{72.7}{2} = x : 16$. Das Gewicht des Atoms der Kohle ist daher $= 12$, und das specif. Gewicht des imaginären Kohlenstoffdampfs verhält sich zu dem specif. Gewicht des Sauerstoffgases $= 12 : 16 = x : 1.10926$ (spec. Gew. des Sauerstoffgases); das specif. Gew. des Kohlenstoffdampfs ist daher $= 0.8320$. In Beziehung auf das Atomgewicht des Sauerstoffs würde also unter diesen Voraussetzungen das des Kohlenstoffs sowohl nach b als nach a auf die gleiche Weise bestimmt, und letzteres würde nach b doppelt so gross werden, als nach a, weil auch das Atom des Sauerstoffs nach b doppelt so gross ist als nach a. Nach a ist das Atom der Kohle $= 6$. Anderen dagegen scheint die Voraussetzung einfacher zu seyn, dass das kohlen-säure Gas aus 1 Vol. Sauerstoffgas und 1 Vol. Kohlenstoffdampf bestehe, welche 2 Volumina sich auf 1 Vol. zusammenziehen; in diesem Fall wird das specif. Gew. des imaginären Kohlenstoffdampfs halb so gross als zuvor, und zwar gleich dem Unterschied des specif. Gewichtes des kohlen-säuren Gases und des Sauerstoffgases $= 0.4160$. Die Kohlensäure ist dann (in der Voraussetzung nemlich, dass Atom = Volumen sey) $C+O$, das Kohlenoxydgas $2C+O$, die Oxalsäure $4C+3O$; und wenn das Atom des Sauerstoffs $= 16$ ist, so ist das Atom der Kohle $= 6$; ist das Atom des Sauerstoffs $= 8$, so ist das Atom der Kohle $= 3$. Wenn die Kohlensäure $C+2O$ und $O = 16$ ist, so ist $C+2O = 12+32 = 44$; ist die Kohlensäure $C+O$ und $O = 16$, so ist $C+O = 6+16 = 22 = \frac{1}{2} \times 44$. Ebenso, wenn $O = 8$, so ist im ersteren Fall die Kohlensäure $= 22$, im letzteren $= 11$, d. h. die Hälfte von 22. Da nun in den als neutral betrachteten kohlen-säuren Salzen der Sauerstoff der Kohlensäure das Doppelte ist von dem der Basis, so muss man

diese Salze als aus 2 At. Säure und 1 At. Basis zusammengesetzt betrachten, wenn die Kohlensäure $C+O$ ist. Die Annahme, dass die Kohlensäure $C+2O$ ist, hat daher weit mehr für sich. Uebrigens muss bemerkt werden, dass man die Kohlensäure als $C+2O$ betrachten und dennoch annehmen kann, dass 1 Vol. Kohlenstoffdampf mit 1 Vol. Sauerstoffgas 1 Vol. kohlensaures Gas bilde, sobald man nur Volumen nicht = Atom setzt. Dann wird 1 Vol. Kohlenstoffdampf einem halben Atom oder Mischungsgewicht Kohle entsprechen.

Wir wollen nun untersuchen, was aus diesen Bestimmungen des Atomgewichts der Kohle weiter folgt. — Die Verbindung der Kohle mit dem Stickstoff, das Cyan, welches mit Wasserstoff Blausäure bildet, gibt, mit Kupferoxyd erhitzt, 1 Vol. Stickgas und 2 Vol. kohlensaures Gas. Wir hatten angenommen, dass 2 Vol. kohlensaures Gas 1 Vol. Kohlenstoffdampf enthalten; mithin wird in der atomistischen Volumenstheorie das Cyan aus 1 Vol. Stickgas und 1 Vol. Kohlenstoffdampf, d. h. aus 1 At. Stickstoff und 1 At. Kohlenstoff bestehen. Es würde dann aber, gerade wie bei dem Chlor, 1 At. Cyan nur mit $\frac{1}{2}$ Atom Metall zu Cyanmetall sich verbinden: man muss daher auch hier annehmen, dass 1 At. Cyan aus 1 Doppelatom Stickstoff und 1 Doppelatom Kohlenstoff bestehe, denn nur dann verbindet sich 1 At. Cyan mit 1 At. Metall zu 1 At. Cyanmetall. Die Bezeichnung für das Atom des Cyans ist daher in dieser atomistischen Theorie (b) NC . Weil das Atom der Kohle, verglichen mit dem des Sauerstoffs, sowohl nach a als nach b dieselbe Grösse hat, aber das Atom des Stickstoffs, verglichen mit dem des Sauerstoffs, nach a doppelt so gross ist als nach b, wie oben gezeigt wurde, so muss die Bezeichnung eines Mischungsgewichts Cyan nach a: $N+2C$ seyn, damit das gleiche quantitative Verhältniss des Stickstoffs und Kohlenstoffs in dem Cyan bei beiden Vor-

scheinlicher hält, dass die Borsäure nur 3 At. Sauerstoff auf 1 At. Bor enthält, betrachtet demgemäss die Borsäure aus 2 At. Bor und 6 At. Sauerstoff zusammengesetzt. Dann wird das Atomgewicht des Bors auf die Hälfte heruntersgesetzt, d. h. = 10.8 } , wenn das Atomgewicht des Sauerstoffs = 8 }
 21.6 } 16 }

ist. — Es existirt eine gasförmige Verbindung von Bor und Fluor, die durch Wasser in Borsäure und Fluorwasserstoffsäure zersetzt wird. Wenn die Flusssäure (vergl. S. 473.) aus 1 At. Fluor und 1 At. Wasserstoff besteht, so muss das Fluorbor aus 1 At. Bor und 6 At. Fluor bestehen, denn dann wird durch Zersetzung von 6 At. Wasser (sofern das Wasser aus 1 At. Wasserstoff und 1 At. Sauerstoff besteht) 1 At. Bor durch 6 At. Sauerstoff zu Borsäure, und 6 At. Fluor durch 6 At. Wasserstoff zu Flusssäure. — In der Hypothese, nach welcher das Wasser $O + 2H$, die Flusssäure $F + H$, die Borsäure $2B + 6O$ ist, können wir das Fluorbor durch BF_3 ausdrücken; denn die 3 Doppelatome Fluor erfordern 3 Doppelatome Wasserstoff, um Flusssäure zu bilden, machen also 3 einfache Atome Sauerstoff aus dem Wasser frei, welche mit einem einfachen Atom von Bor, Borsäure bilden, weil B mit 3 O Borsäure gibt, wenn diese $2B + 6O$ ist.

Silicium. Si. — Ich habe schon oben bemerkt, dass, da das Silicium mit andern Elementen und namentlich auch mit dem Sauerstoff, nur eine einzige Verbindung eingeht, da ferner, obgleich die Kieselsäure mit Salzbasen Verbindungen von sehr verschiedenen Sättigungsgraden eingeht, wir dennoch kein, auch nur einigermaßen zuverlässiges, Kriterium besitzen, an welchem wir die Neutralität, Acidität, oder Basicität einer kieselsauren Verbindung erkennen könnten, die einfachste Voraussetzung die ist, in der Kieselsäure 1 Atom Silicium auf 1 At. Sauerstoff anzunehmen. Da nun die Kieselsäure aus 48.3 Silicium und 51.7 Sauerstoff besteht, so ist

das Gewicht eines Atoms Silicium = $\begin{matrix} 7.47 \\ 14.94 \end{matrix}$ } , wenn das Ge-
 wicht eines Atoms Sauerstoff = $\begin{matrix} 8 \\ 16 \end{matrix}$ } ist. Da jedoch unter

den in der Natur vorkommenden kieselsauren Verbindungen diejenigen zu den häufigeren gehören, in welchen der Sauerstoff der Kieselsäure das Dreifache ist von dem Sauerstoff der Basis, so betrachten dieses einige Chemiker, namentlich Berzelius, als einen Wink, dass man solche Verbindungen als neutrale zu betrachten und mithin in der Kieselsäure, gerade wie in der Schwefelsäure, 3 Atome Sauerstoff auf 1 At. Radical anzunehmen habe. Hiezu kommt, dass es in der Natur ein sehr verbreitetes Doppelsalz, den *Feldspath*, gibt, in welchem die Kieselsäure mit denselben Basen verbunden ist, wie in dem Alaun, und welches dem wasserfreien Alaun ganz analog zusammengesetzt ist, indem der Sauerstoff der Kieselsäure zu dem Sauerstoff der beiden Basen, Kali und Alaunerde, in dem *Feldspath* in demselben Verhältniss steht, wie der Sauerstoff der Schwefelsäure zu dem Sauerstoff derselben Basen in dem wasserfreien Alaun, so dass letzterer, wenn man für den Schwefel, Silicium, und zwar so viel Silicium setzt, dass dasselbe mit dem Sauerstoff der Schwefelsäure, Kieselsäure bildet, die übrigen Bestandtheile aber unverändert lässt, zu *Feldspath* wird. — Hierin glauben nun diese Chemiker eine Analogie der Kieselsäure mit der Schwefelsäure und mithin eine weitere Veranlassung zu erblicken, in der Kieselsäure 3 At. Sauerstoff anzunehmen. In dieser Voraussetzung ist dann das Atom des Siliciums = $\begin{matrix} 22.4 \\ 44.8 \end{matrix}$ } für
 den Sauerstoff = $\begin{matrix} 8 \\ 16 \end{matrix}$ } , denn es verhält sich $48.3 : \frac{51.7}{3}$
 = 1 Atom Silicium = $\begin{matrix} 22.4 \\ 44.8 \end{matrix}$ } : 1 Atom Sauerstoff = $\begin{matrix} 8 \\ 16 \end{matrix}$ }

Da die Kieselsäure die eigentliche Säure des Mineral-

reichs ist, indem die meisten in dem Mineralreich vorkommenden Salze, kiesel-saure Salze sind, so würde es für die Mineralogie kein unbedeutender Gewinn seyn, wenn sich mit grösserer Sicherheit entscheiden liesse, wie viele Atome Sauerstoff die Kieselsäure enthält. Die Benennung der kiesel-sauren Salze muss natürlich sehr verschieden ausfallen, je nachdem man in der Kieselsäure 1 oder 3, oder irgend eine andere Anzahl von Atomen Sauerstoff annimmt. Ich will dieses an dem so eben angeführten Beispiel zeigen. Der Feldspath besteht aus Kieselsäure, Alaunerde und Kali: setzt man die Menge des Sauerstoffs, welche das Kali enthält, = 1, so ist die Sauerstoffmenge der Alaunerde = 3, der Kieselsäure = 12. Wir wollen hier als entschieden annehmen, dass sowohl Kali als Alaunerde auf 1 Atom Metall 1 Atom Sauerstoff enthalten. Enthält nun die Kieselsäure ebenfalls auf 1 At. Radical, 1 At. Sauerstoff, so hat man im Ganzen 1 At. Kali, 3 At. Alaunerde, und 12 Atome Kieselsäure. Vertheilt man nun die Kieselsäure gleichförmig unter die beiden Basen, so besteht der Feldspath aus 1 At. dreifach kiesel-saurem Kali + 3 At. dreifach kiesel-saurer Alaunerde, d. h. aus zwei sauren Salzen, deren jedes auf 1 Atom Basis 3 Atome Säure enthält. Besteht dagegen die Kieselsäure aus 1 At. Radical und 3 At. Sauerstoff, so erfordert 1 At. Kali, 3 Atome von den 12 At. Sauerstoff der Kieselsäure, um 1 At. einfach kiesel-saures Kali zu bilden, und 3 At. Alaunerde erfordern die übrigen 9 Atome Sauerstoff der Kieselsäure, um 3 At. einfach kiesel-saure Alaunerde zu bilden. Der Feldspath besteht daher in diesem Fall aus 1 At. einfach kiesel-saurem Kali + 3 At. einfach kiesel-saurer Alaunerde.

Chrom. Cr. — Ich habe oben die Gründe angegeben, aus welchen die Chromsäure als eine Verbindung von 1 At. Chrom und 3 At. Sauerstoff betrachtet wird. Das Chromoxydul ist dann entweder $\text{Cr} + 1\frac{1}{2}\text{O}$ oder $2\text{Cr} + 3\text{O}$. Aus

der bekannten Zusammensetzung einer dieser Verbindungen ergibt sich das Atomgewicht des Chroms.

Vanadin. V. — Der Sauerstoff des Vanadinoxys verhält sich zu dem der Vanadinsäure = 2 : 3. Letztere enthält in ihren neutralen Salzen 3 mal den Sauerstoff der Basis; sie ist daher $V+3O$, und damit das Atomgewicht des Vanadins bestimmt.

Molybdün. Mo. — Die Molybdänsäure ist aus den gleichen Gründen als $Mo+3O$ zu betrachten.

Wolfram. W. — Auch die Wolframsäure ist $W+3O$.

Antimon. Sb. — Das Antimon verbindet sich in seinen verschiedenen Oxydationsstufen mit dem Sauerstoff in dem Verhältniss von $1\frac{1}{2} : 2 : 2\frac{1}{2}$; das Antimonoxyd kann daher durch $Sb+1\frac{1}{2}O$, die Antimonsäure durch $Sb+2\frac{1}{2}O$ bezeichnet werden. Die atomistische Ansicht nöthigt zu der Bezeichnung: $2Sb+3O$ für das Antimonoxyd, und $2Sb+5O$ für die Antimonsäure, welche letztere somit eine analoge Zusammensetzung hat mit der Unterschwefelsäure, Phosphorsäure, Salpetersäure, Chlorsäure. Beide Bestimmungsarten geben mithin, in Beziehung auf das Atomgewicht des Sauerstoffs, das Atomgewicht des Antimons gleich gross. Letzteres findet man aus der bekannten Zusammensetzung irgend einer Sauerstoffverbindung des Antimons. Es ist = $\frac{64.57}{129.14}$

für das Atomgewicht des Sauerstoffs = $\frac{8}{16}$.

Tellur. Te. — Das Tellur bildet mit Sauerstoff zwei Säuren, die *tellurige Säure* und die *Tellursäure*; in letzterer nimmt das Metall anderthalbmal so viel Sauerstoff auf als in ersterer. Wenn daher die Tellursäure $Te+3O$ ist, so ist die tellurige Säure $Te+2O$. — Es ist nicht unwahrscheinlich, dass das Tellur mit Sauerstoff auch noch eine niedrigere Oxydationsstufe bilde, da es ein Chlortellur gibt, welches einer Sauerstoffverbindung des Tellurs entspricht,

die weniger Sauerstoff als die tellurige Säure enthält. Die Tellursäure besteht aus 72.78 Tellur und 27.22 Sauerstoff; das Atomgewicht des Tellurs verhält sich mithin zu dem des Sauerstoffs = $72.78 : \frac{27.22}{3}$, und es ist daher = 64.2 }
128.4 }

für das Atomgewicht des Sauerstoffs = 8 }
16 }

Tantal. Ta. — Die Sauerstoffmengen der Oxyde des Tantals verhalten sich = 2 : 3; die einfachste Annahme ist daher, die niedrigere Oxydationsstufe als $Ta + 2O$, die höhere als $Ta + 3O$ zu betrachten. Da aber die Tantalsäure eine sehr schwache Säure ist, und wenig Sauerstoff enthält, so betrachtet sie Berzelius als $2Ta + 3O$, wornach das Atomgewicht des Tantals auf die Hälfte heruntersetzt wird. Da die Tantalsäure aus 88.5 Tantal und 11.5 Sauerstoff besteht, so ist das Atomgewicht des Tantals nach der ersten Hypothese = 184 } für Sauerstoff = 8 }
368 } 16 }, nach der zweiten nur halb so gross.

Titan. Ti. — Aus der Analogie der Titansäure mit dem ihr isomorphen Zinnoxid (Zinnsäure), und weil die Existenz einer niedrigeren Oxydationsstufe des Titans nicht zu bezweifeln ist, folgert man, dass auch die Titansäure 2 Atome Sauerstoff enthalte, d. h. $Ti + 2O$ sey. Aus der bekannten Zusammensetzung dieser Säure ergibt sich das Atomgewicht des Titans = 24.3 } für Sauerstoff = 8 }
48.7 } 16 }

Gold. Au. — Die Sauerstoffmengen der zwei bekannten Goldoxyde verhalten sich = 1 : 3, sie können also $Au + O$ und $Au + 3O$ seyn. Da jedoch die niederste Oxydationsstufe nur ein Suboxyd ist, so nehmen einige Chemiker an, dass sie $3Au + O$, und die höhere $Au + O$ sey. Wieder Andere nehmen an, dass die niederste Oxydationsstufe $2Au + O$, die höchste $2Au + 3O$ sey, weil das Goldoxyd wie eine schwa-

che Säure und nicht wie eine Salzbasis sich verhält, und weil, wenn das Atom des Goldoxyds auf diese letztere Weise bestimmt wird, das Gewicht desselben mit dem oben erwähnten, von Dulong und Petit entdeckten Gesetz übereinstimmt. Das Gewicht eines Atoms Gold ist nach der zuletzt angeführten Voraussetzung = $99.5 \left. \begin{array}{l} \text{für Sauerstoff} = 8 \\ 199.0 \end{array} \right\} 16$.

Osmium. Os. — Das Osmium bildet nach Berzelius fünf verschiedene Verbindungen mit dem Sauerstoff, in welchen sich die Sauerstoffmengen verhalten = $1 : 1\frac{1}{2} : 2 : 3 : 4$. Demnach ist anzunehmen, dass sich 1 Atom Osmium mit 1, mit $1\frac{1}{2}$ (oder 2 Atome Osmium mit 3), mit 2, 3, 4 At. Sauerstoff verbinde. Ein Atom Osmium wiegt dann $99.7 \left. \begin{array}{l} \text{wenn 1 At. Sauerstoff} = 8 \\ 199.4 \end{array} \right\} 16$.

Iridium. Ir. — Die Sauerstoffmengen der 4 Iridiumoxyde verhalten sich nach Berzelius = $1 : 1\frac{1}{2} : 2 : 3$. Sie sind daher $\text{Ir} + \text{O}$, $\text{Ir} + 1\frac{1}{2}\text{O}$ (oder $2\text{Ir} + 3\text{O}$), $\text{Ir} + 2\text{O}$, $\text{Ir} + 3\text{O}$. Das Atom des Iridiums ist dem des Osmiums beinahe gleich, nemlich $98.8 \left. \begin{array}{l} \text{für Sauerstoff} = 8 \\ 197.6 \end{array} \right\} 16$.

Rhodium. R. — Das Rhodium bildet nach Berzelius 2 Oxyde, deren Sauerstoffmengen sich wie $1 : 1\frac{1}{2}$ verhalten. Das eine Oxyd ist $\text{R} + \text{O}$, das andere $\text{R} + 1\frac{1}{2}\text{O}$ oder $2\text{R} + 3\text{O}$. Das Gewicht eines Atoms Rhodium wird dann $52.2 \left. \begin{array}{l} \\ 104.4 \end{array} \right\}$
für Sauerstoff = $8 \left. \begin{array}{l} \\ 16 \end{array} \right\}$.

Platin. Pt. — Die Sauerstoffmengen des Platinoxyduls und des Platinoxids verhalten sich = $1 : 2$. Ist ersteres $2\text{Pt} + \text{O}$, so ist letzteres $\text{Pt} + \text{O}$; ist dagegen ersteres $\text{Pt} + \text{O}$, so ist letzteres $\text{Pt} + 2\text{O}$. Es ist klar, dass die letztere Voraussetzung das Atomgewicht des Platins doppelt so gross gibt

gibt als die erstere. Es ist = $\left. \begin{array}{l} 98.8 \\ 197.6 \end{array} \right\}$ für Sauerstoff = $\left. \begin{array}{l} 8 \\ 16 \end{array} \right\}$

und wenn das Platinoxydul = $\text{Pt} + \text{O}$ angenommen wird.

Palladium. Pd. — Die Sauerstoffmengen des Palladiumoxyduls und des Palladiumoxyds verhalten sich = 1 : 2. Ersteres, die eigentliche Salzbasis, ist $\text{Pd} + \text{O}$, letzteres $\text{Pd} + 2\text{O}$. Das Gewicht eines Atoms Palladium ist = $\left. \begin{array}{l} 53.3 \\ 106.6 \end{array} \right\}$

für Sauerstoff = $\left. \begin{array}{l} 8 \\ 16 \end{array} \right\}$.

Quecksilber. Hg. — Die Sauerstoffmengen der beiden Quecksilberoxyde verhalten sich = 1 : 2. Das Quecksilberoxyd, als die stärkste Salzbasis, wird als $\text{Hg} + \text{O}$ betrachtet; das Quecksilberoxydul ist dann $2\text{Hg} + \text{O}$, was auch damit übereinstimmt, dass es sich so leicht in Quecksilber und Quecksilberoxyd, d. h. in Hg und $\text{Hg} + \text{O}$ zersetzt: das Atom des Quecksilbers ist dann $\left. \begin{array}{l} 101 \\ 202 \end{array} \right\}$ für Sauerstoff = $\left. \begin{array}{l} 8 \\ 16 \end{array} \right\}$.

Silber. Ag. — Das Silber bildet mit Sauerstoff eine einzige, aber starke Salzbasis, die man als $\text{Ag} + \text{O}$ betrachtet. Das Atom des Silbers ist demnach, da das Silberoxyd aus 93.10 Silber und 6.90 Sauerstoff besteht, = $\left. \begin{array}{l} 108 \\ 216 \end{array} \right\}$ für Sauerstoff = $\left. \begin{array}{l} 8 \\ 16 \end{array} \right\}$.

Kupfer. Cu. — Die Sauerstoffmengen der beiden Kupferoxyde verhalten sich = 1 : 2. Da das Kupferoxyd die eigentliche Salzbasis ist und das Kupferoxydul mehr die Rolle eines Suboxyds spielt, da ferner das Kupferoxyd dem Eisenoxydul isomorph ist, so schliesst man, dass das Kupferoxyd $\text{Cu} + \text{O}$, mithin das Kupferoxydul $2\text{Cu} + \text{O}$ sey. Das Atomgewicht des Kupfers ist dann = $\left. \begin{array}{l} 32 \\ 64 \end{array} \right\}$ für Sauerstoff = $\left. \begin{array}{l} 8 \\ 16 \end{array} \right\}$.

Uran. U. — Die Sauerstoffmengen der Uranoxyde ver-

halten sich = $1 : 1\frac{1}{2}$, das Oxydul ist daher $U + O$, das Oxyd $U + 1\frac{1}{2}O$, oder $2U + 3O$. Das Atomgewicht des Urans, (das höchste aller Atomgewichte, weil das Uranoxydul eine sehr geringe Menge Sauerstoff enthält) ist = $\left. \begin{array}{l} 217 \\ 434 \end{array} \right\}$ für Sauer-

= $\left. \begin{array}{l} 8 \\ 16 \end{array} \right\}$.

Wissmuth. Bi. — Man kennt zwei Oxyde des Wissmuths, ein Oxyd und ein Superoxyd, deren Sauerstoffmengen sich = $1 : 1\frac{1}{2}$ verhalten; das Wissmuthoxyd ist daher $Bi + O$, das Superoxyd $2Bi + 3O$. Das Oxyd besteht aus 89.86 Wissmuth und 10.14 Sauerstoff; das Atomgewicht des Wissmuths ist daher = $\left. \begin{array}{l} 71 \\ 142 \end{array} \right\}$ für Sauerstoff = $\left. \begin{array}{l} 8 \\ 16 \end{array} \right\}$.

Zinn. Sn. — Die Sauerstoffmengen der Oxyde des Zinns verhalten sich = $1 : 2$. Das Zinnoxidul ist die eigentliche Salzbasis, es ist daher $Sn + O$ und das Zinnoxid $Sn + 2O$. Diese Voraussetzung stimmt auch mit dem von Dulong und Petit entdeckten Gesetz so wie damit überein, dass das Zinnoxid in seinen Verbindungen als eine schwache Säure auftritt. Das Atomgewicht des Zinns wird dann = $\left. \begin{array}{l} 59 \\ 118 \end{array} \right\}$ für Sauerstoff = $\left. \begin{array}{l} 8 \\ 16 \end{array} \right\}$.

Blei. Pb. — Die Sauerstoffmengen der Oxyde des Bleis verhalten sich = $1 : 1\frac{1}{2} : 2$; die niedrigste Oxydationsstufe ist die einzige, und zwar eine sehr ausgezeichnete Salzbasis, die beiden höheren sind Superoxyde. Erstere ist daher $Pb + O$, die letzteren $Pb + 1\frac{1}{2}O$ (oder $2Pb + 3O$) und $Pb + 2O$. Das Atom des Bleis ist = $\left. \begin{array}{l} 103.5 \\ 207.0 \end{array} \right\}$ für Sauerstoff = $\left. \begin{array}{l} 8 \\ 16 \end{array} \right\}$.

Cadmium. Cd. — Das Cadmium hat ein einziges Oxyd, welches eine starke Salzbasis und daher $Cd + O$ ist. Es besteht aus 87.5 Cadmium und 12.5 Sauerstoff. Das Atom des Cadmiums ist daher = $\left. \begin{array}{l} 56 \\ 112 \end{array} \right\}$ für Sauerstoff = $\left. \begin{array}{l} 8 \\ 16 \end{array} \right\}$.

Zink. Zn. — Von dem Zink ist ein einziges Oxyd mit Sicherheit gekannt, welches eine starke Salzbasis und daher $Zn + O$ ist. Es enthält 80.1 Th. Zink und 19.9 Th. Sauerstoff. Das Atomgewicht des Zinks ist daher = $\left. \begin{array}{l} 32.2 \\ 64.4 \end{array} \right\}$ für

Sauerstoff = $\left. \begin{array}{l} 8 \\ 16 \end{array} \right\}$.

Kobalt. Co. — Die Sauerstoffmenge des Kobaltoxyds verhält sich zu der des Kobaltsuperoxyds = $1 : 1\frac{1}{2}$. Ersteres, als starke Salzbasis, ist $Co + O$, letzteres $Co + 1\frac{1}{2}O$ oder $2Co + 3O$. Das Atomgewicht des Kobalts ist = $\left. \begin{array}{l} 29.5 \\ 59 \end{array} \right\}$

für Sauerstoff = $\left. \begin{array}{l} 8 \\ 16 \end{array} \right\}$.

Nickel. Ni. — Das Atomgewicht des Nickels wird nach denselben Grundsätzen bestimmt, wie das des Kobalts. Es ist eben so gross, wie das des Kobalts, was bei der grossen chemischen Analogie beider Metalle sehr bemerkenswerth ist.

Eisen. Fe. — Die Sauerstoffmengen der beiden Eisenoxyde verhalten sich wie $1 : 1\frac{1}{2}$. Ersteres, als stärkste Salzbasis, ist $Fe + O$, letzteres $Fe + 1\frac{1}{2}O$ oder $2Fe + 3O$. Das Atom des Eisens ist = $\left. \begin{array}{l} 27.16 \\ 54.32 \end{array} \right\}$ für Sauerstoff = $\left. \begin{array}{l} 8 \\ 16 \end{array} \right\}$.

Mangan. Mn. — Die Sauerstoffmengen des Manganoxyduls, Oxyds, Superoxyds und der Mangansäuren verhalten sich = $1 : 1\frac{1}{2} : 2 : 3 : 3\frac{1}{2}$. Das Oxydul, als stärkste Salzbasis, ist $Mn + O$, die darauf folgenden Sauerstoffverbindungen sind: $Mn + 1\frac{1}{2}O$ (oder $2Mn + 3O$), $Mn + 2O$, $Mn + 3O$, und $Mn + 3\frac{1}{2}O$ (oder $2Mn + 7O$). Da das Manganoxydul aus 78.07 Mangan und 21.93 Sauerstoff besteht, so ist das Atomgewicht des Mangans = $\left. \begin{array}{l} 28.5 \\ 57 \end{array} \right\}$ für Sauerstoff = $\left. \begin{array}{l} 8 \\ 16 \end{array} \right\}$.

35..

Cerium. Ce. — Die Sauerstoffmengen der Ceriumoxyde verhalten sich = 1 : 1½. Das Oxydul, die stärkste Salzbasis, ist daher $Ce + O$, das Oxyd $Ce + 1\frac{1}{2}O$ oder $2Ce + 3O$. Das Atom des Ceriums ist = 46 } für Sauerstoff = 8 }
92 } 16 }

Aluminium. Al. — Dieses Metall hat ein einziges Oxyd, die Alaunerde. Wenn man daher auf keine anderweitigen Verhältnisse Rücksicht nimmt, so wird man die Alaunerde, zumal da sie Salzbasis ist, als $Al + O$ betrachten. Das Atomgewicht des Aluminiums ist dann, da die Alaunerde 46.7047 proc. Sauerstoff und 53.2953 proc. Metall enthält = 9.13 }
18.26 }

für Sauerstoff = 8 } Da jedoch die Alaunerde dem Eisen-
16 } oxyd isomorph ist, so nimmt Berzelius an, dass auch sie, wie dieses, 2 Atome Metall auf 3 Atome Sauerstoff enthalte. Man hat dann die Gleichung : 53.2953 : 46.7047 = 2 Atome Aluminium : 3 At. Sauerstoff } ; 2 Atome Aluminium werden da-
3 × 8 } her = 27.39 für Sauerstoff = 8, und das Atomgewicht des Aluminiums = 13.69 } für Sauerstoff = 8 }
27.39 } 16 }

Zirconium. Zr. — Die Zirkonerde ist die einzige Verbindung des Zirconiums mit Sauerstoff und zugleich Salzbasis; man betrachtet sie daher gewöhnlich als $Zr + O$. Da sie aus 73.68 Metall und 26.32 Sauerstoff besteht, so ist das Atomgewicht des Zirconiums = 22.4 } für Sauerstoff = 8 }
44.8 } 16 }

Berzelius dagegen findet in der Analogie der Verbindungen des Fluorzirconiums, Fluoraluminiums und Eisenfluorids mit Fluorkalium eine Andeutung, die Zirkonerde ebenso als $2Zr + 3O$ zu betrachten, wie nach ihm die Alaunerde $2Al + 3O$, und namentlich das Eisenoxyd $2Fe + 3O$ ist. Hiernach würde das Atomgewicht des Zirconiums

= 33.6 } für Sauerstoff = 8 }
67.2 } 16 }

Thorium. Th. — Die Thorerde besteht nach Berzelius aus 88.16 Th. Thorium und 11.84 Th. Sauerstoff. Wenn sie $\text{Th} + \text{O}$ ist, so ist das Atomgewicht des Thoriums

= 59.6 } für Sauerstoff = 8 }
119.2 } 16 }

Yttrium. Y. — Dass die Yttererde $\text{Y} + \text{O}$ sey, ist um so bestimmter anzunehmen, als diese Erde mit dem Ceroxydul die grösste Analogie hat. Das Atom des Yttriums wird dann = 32 } für Sauerstoff = 8 }
64 } 16 }

Beryllium. Be. — Die Beryllerde besteht aus 68.83 Beryllium und 31.17 Sauerstoff. Wenn sie $\text{Be} + \text{O}$ ist, so ist das Atom des Berylliums = 17.7 } für Sauerstoff = 8 }
35.4 } 16 }

Ist aber, nach der Vermuthung von Berzelius, die Beryllerde $2\text{Be} + 3\text{O}$, so ist das Atom des Berylliums = 26.5 }
53 }
für Sauerstoff = 8 }
16 }

Die Atomgewichte der Metalle der eigentlichen Alkalien, nemlich der Bittererde, des Kalks, Strontians, Baryts, Lithions, Natrons, Kalis, werden von den meisten Chemikern nach der Voraussetzung bestimmt, dass diese Salzbasen aus 1 Atom Radical und 1 Atom Sauerstoff bestehen. Man erhält dann folgende Zahlen, wenn das Atomgewicht des Sauerstoffs = 8 } gesetzt wird:
16 }

Magnesium 12.66 {, Calcium 20.5 {, Strontium 44 {, Barium 68.6 }
25.33 { 41 { 88 }
Lithium 6.43 {, Natrium 23.3 {, Kalium 39.1 }
137.2 { 12.86 { 46.6 { 78.2 }

Früher hatte Berzelius angenommen, dass alle diese Al-

kalien aus 1 At. Metall und 2 At. Sauerstoff bestehen. Da nun in ihren neutralen schwefelsauren Salzen z. B., der Sauerstoff der Säure das Dreifache ist von dem Sauerstoff der Basis, so musste angenommen werden, dass 2 Atome Schwefelsäure mit 1 Atom Basis verbunden seyen, sofern 1 At. Schwefelsäure 3 At. Sauerstoff enthält. Die neutralen schwefelsauren Salze mussten daher als *doppelschwefelsaure* Salze betrachtet werden. — Dasselbe gilt von den als neutral betrachteten Verbindungen dieser Salzbasen mit andern Säuren.

Wir haben die Atomgewichte aller Elemente, mit Ausnahme des Fluors, aus deren Verbindungen mit dem Sauerstoff vorzugsweise bestimmt, und wirklich sind diese Verbindungen hierzu schon aus dem Grunde die geeignetsten, weil, mit Ausnahme des Fluors, der Sauerstoff sich mit allen Elementen, mit den meisten sogar in verschiedenen Verhältnissen, zu verbinden fähig ist, und die meisten dieser Verbindungen sehr genau gekannt sind.

Für denselben Zweck könnten wir uns aber auch anderer Elemente als des Sauerstoffs bedienen, namentlich solcher, die, wie das Chlor, gleichfalls mit fast allen Elementen Verbindungen eingehen. Wegen der Häufigkeit seiner Verbindungen mit andern Elementen würde das Chlor dem Sauerstoff in Absicht auf Brauchbarkeit für diesen Zweck kaum nachstehen; da jedoch der Sauerstoff so viele Säuren und Salzbasen bildet, und da die Zusammensetzung der neutralen Salze, welche diese Säuren und Basen mit einander bilden, wie wir gesehen haben, ein so brauchbares Merkmal an die Hand gibt, die relative Anzahl von Atomen in einigen Verbindungen zu erkennen, so muss den Sauerstoffverbindungen vor allen übrigen der Vorzug bei der Bestimmung der Atomgewichte der Elemente eingeräumt werden. Es versteht sich übrigens von selbst, dass wenn einmal das Atomgewicht eines Elements bestimmt ist, und man

die relative Anzahl von Atomen in einer Verbindung, welche dieses Element mit einem andern bildet, kennt, das Atomgewicht dieses letztern Elements eben so gut aus dieser Verbindung als aus der Sauerstoffverbindung desselben bestimmt werden kann. Wenn z. B. das Atomgewicht des Chlors in Beziehung auf den Sauerstoff bestimmt ist, wenn ferner bekannt ist, wie viele Atome Chlor mit einem Atom Kalium in dem Chlorkalium verbunden sind, so lässt sich aus der Analyse des Chlorkaliums das Atomgewicht des Kaliums bestimmen, welches dann also auch in Beziehung auf den Sauerstoff bestimmt ist. Wenn daher, was wirklich der Fall ist, die Analyse des Chlorkaliums mit grösserer Genauigkeit gemacht werden kann, als die des Kalis, so wird man das Atom des Kaliums aus dem Chlorkalium, nicht aus dem Kali, bestimmen.

R ü c k b l i c k.

Das *relative* Gewicht der Atome (Mischungsgewichte) der verschiedenen Elemente — und blos dieses relative, nicht das absolute Gewicht kann und soll, wie oben gezeigt wurde, bestimmt werden — hängt, wie wir gesehen haben, wesentlich allein davon ab, *wie viele* Atome eines jeden Elements in einer aus zwei Elementen bestehenden Verbindung, deren Zusammensetzung bekannt ist, angenommen werden. Die Alaunerde z. B. besteht aus 53.3 Aluminium und 46.7 Sauerstoff. Setzt man das Atom des Sauerstoffs = 8, und nimmt man in der Alaunerde 1 At. Metall auf 1 At. Sauerstoff an, so findet man das Atom des Aluminiums = 9.13. Nimmt man dagegen an, dass die Alaunerde aus 2 At. Metall auf 3 At. Sauerstoff bestehe und setzt man das Atom des Sauerstoffs wieder = 8, so wird das Atom des Aluminiums $\frac{2}{3} \times (9.13) = 13.69$.

Wir haben in dem Vorhergehenden die Atome der Ele-

mente nach zweierlei Hypothesen berechnet. Die erste dieser Hypothesen liegt den Zahlenbestimmungen der englischen Chemiker, namentlich Wollaston's in seiner Tafel der chemischen Aequivalente, so wie denen, welche sich in dem Handbuch der theoretischen Chemie von Leopold Gmelin finden, zu Grunde; auf die zweite beziehen sich die Bestimmungen in dem Lehrbuch der Chemie von Berzelius.

Die erste dieser Voraussetzungen beruht auf folgenden Grundsätzen:

1) Das Wasser, die innigste Verbindung des Wasserstoffs mit dem Sauerstoff, wird als eine Verbindung von 1 At. Wasserstoff mit 1 At. Sauerstoff betrachtet.

2) Jede stärkere Salzbasis wird als eine Verbindung von 1 At. Radical mit 1 At. Sauerstoff betrachtet. Bildet ein Metall mit Sauerstoff nur eine einzige Salzbasis, so wird auch diese als eine Verbindung von 1 At. Radical mit 1 At. Sauerstoff betrachtet, sie mag übrigens eine starke oder eine schwache Salzbasis seyn.

3) Bildet ein Radical mit Sauerstoff nur eine einzige Verbindung, welche die Natur einer Säure hat, so wird diese Säure als eine Verbindung von 1 At. Radical mit 1 At. Sauerstoff betrachtet, *wenn nicht ein anderer Umstand dagegen spricht*. So wird die Kieselsäure nicht aber die Borsäure, als eine Verbindung von 1 At. Radical mit 1 At. Sauerstoff betrachtet (vergl. S. 524. 525).

4) Jede Verbindung eines Metalls mit Chlor und den dem Chlor verwandten Elementen, welche der stärksten Salzbasis, oder, wenn das Metall nur eine Salzbasis mit Sauerstoff bildet, der einzigen Salzbasis dieses Metalls entspricht, d. h. welche so zusammengesetzt ist, dass wenn durch Wasserzersetzung das Metall in diese Basis verwandelt wird, der Wasserstoff des Wassers den mit dem Metall verbundenen Körper in die gewöhnliche Wasserstoffsäure

verwandelt, wird als eine Verbindung von einem Atom der beiden Elemente betrachtet. So werden Chlorkalium, so wie dasjenige Chloreisen, welches durch Wasserersetzung in salzsaures Eisenoxydul, ebenso dasjenige Chlorquecksilber, welches durch Wasserersetzung in salzsaures Quecksilberoxyd verwandelt wird, als Verbindungen von 1 At. Chlor mit 1 At. Metall betrachtet, weil das Eisenoxydul und das Quecksilberoxyd die stärksten Salzbasen sind, welche diese Metalle mit Sauerstoff bilden, und aus 1 At. Metall und 1 At. Sauerstoff bestehen. Hieraus folgt dann zugleich, dass die gewöhnlichen Wasserstoffsäuren selbst, welche das Chlor und die ihm verwandten Körper bilden, als Verbindungen von 1 At. Radical mit 1 At. Wasserstoff betrachtet werden müssen; denn Chlorkalium z. B. besteht aus 1 At. Chlor und 1 At. Kalium; durch Wasserersetzung gibt es chlorwasserstoffsäures Kali, wobei das Kalium 1 At. Sauerstoff, und mithin das Chlor 1 At. Wasserstoff aufnimmt, da das Wasser aus 1 At. Sauerstoff und 1 At. Wasserstoff besteht.

5) Wenn ein elektropositives Element sich mit einem elektronegativen in verschiedenen Verhältnissen verbindet, so wird in der Regel, wenn nemlich kein anderer Umstand, namentlich n^o. 2. und n^o. 6. dagegen spricht, in allen Verbindungen das elektropositive Element zu *einem* Atom angenommen, und die Verhältnismengen des elektronegativen Elementes auf das einfachste Zahlenverhältniss gebracht. Diese Zahlen stellen dann die Anzahl der Atome des negativen Elements vor.

6) Diejenigen Salze, welche man Ursache hat als neutrale anzusehen, werden als Verbindungen von 1 Atom Säure mit 1 Atom Basis betrachtet, und hieraus folgt nothwendig, dass man in der Säure so viele Atome Sauerstoff annehmen muss, als die Zahl besagt, welche angibt, wie vielmal der Sauerstoff der Säure den Sauerstoff der Basis, welche sie sättigt, enthält, weil, wenn man eine grössere oder geringere Anzahl von Sauerstoffatomen in der Säure annehmen

würde, diese letztere zu weniger oder zu mehr, als zu einem Atom in die Verbindung eingienge.

Der Stickstoff verbindet sich mit dem Sauerstoff in 5 Verhältnissen, die auf das einfachste Zahlenverhältniss gebracht, durch die Zahlen 1, 2, 3, 4, 5 dargestellt werden. Man nimmt daher (mit Hintansetzung der Berücksichtigung des Umstandes, dass in der That das Stickoxydgas, nicht das Stickoxydulgas, die innigste Verbindung zwischen Stickstoff und Sauerstoff ist) an, dass das Stickoxydul $1N + 1O$, die Salpetersäure $1N + 5O$ sei. Zu dieser Annahme wird man aber ausserdem durch die Annahme n°. 6. veranlasst. In den neutralen salpetersauren Salzen ist nemlich der Sauerstoff der Säure das Fünffache von dem der Basis. Würde man daher in der Salpetersäure z. B. nur 1 Atom Sauerstoff annehmen, so würden 5 At. Salpetersäure erfordert werden, um mit 1 At. Kali, welches nur 1 At. Sauerstoff enthält, neutrales salpetersaures Kali zu bilden. N°. 6 entscheidet daher für die Anzahl der Atome des Sauerstoffs, und n°. 5 lässt man für die Anzahl der Atome des Stickstoffs entscheiden. Die Annahme, welche die zweite Hypothese macht, dass das Stickoxydulgas nicht $N + O$ sondern $2N + O$ sei, leistet übrigens der Forderung, dass 1 Atom der Salpetersäure 5 At. Sauerstoff enthalten muss, gleichfalls Genüge; das Atom der Salpetersäure wird dann $2N + 5O$, statt $N + 5O$.

Der Schwefel verbindet sich mit dem Sauerstoff in Verhältnissen, welche auf das einfachste Zahlenverhältniss gebracht, durch die Zahlen 1, 2, $2\frac{1}{2}$, 3 dargestellt werden. Die Unterschweifelsäure würde durch $S + 2\frac{1}{2}O$ bezeichnet werden können, da diese Hypothese, welche sich um die atomistische Ansicht nicht kümmert, und blos der Kürze wegen das Wort *Atom* statt des Wortes *Mischungsgewicht* gebraucht, halbe Atome gestattet. Aber in den neutralen unterschweifelsauren Salzen ist der Sauerstoff der Säure das

Fünffache von den Sauerstoff der Basis. Desswegen ist nach n°. 6 die Unterschwefelsäure $2S + 5O$ und es wird in diesem Fall n°. 5 nicht berücksichtigt.

Der Phosphor verbindet sich in der phosphorigen- und Phosphor-Säure in Verhältnissen, die durch $1\frac{1}{2}$ und $2\frac{1}{2}$, oder durch 3 und 5 dargestellt werden. Hier nimmt man auch wirklich in der Phosphorsäure 1 At. Phosphor und $2\frac{1}{2}$ At. Sauerstoff, nicht 2 At. Phosphor und 5 At. Sauerstoff an, weil in den als neutral betrachteten phosphorsauren Salzen der Sauerstoff der Säure das $2\frac{1}{2}$ fache von dem der Basis ist.

Warum in der Borsäure 6, in der Kieselsäure 1 Atom Sauerstoff angenommen werden, ist oben (S. 524.525.) angegeben worden. — Die Sauerstoffmengen der Quecksilberoxyde verhalten sich = 1 : 2; nach n°. 5 sollte daher das Quecksilberoxydul durch $Hg + O$, das Oxyd durch $Hg + 2O$ bezeichnet werden. Da aber das Quecksilberoxyd die stärkste Salzbasis ist, so wird es nach n°. 2 als $Hg + O$ betrachtet, und das Oxydul muss daher durch $2Hg + O$ (gegen n°. 5) bezeichnet werden. Aus demselben Grunde wird das Kupferoxyd durch $Cu + O$, das Kupferoxydul durch $2Cu + O$ bezeichnet. Und so wie das Quecksilberoxyd $Hg + O$ ist, so ist auch das demselben entsprechende Chlorquecksilber (der Sublimat) $Hg + Cl$ d. h. Einfach-Chlorquecksilber, das dem Oxydul entsprechende Chlorquecksilber (Calomel) aber $2Hg + Cl$, oder $Hg + \frac{1}{2}Cl$, d. h. Halb-Chlorquecksilber.

Ausser den angeführten Umständen nimmt diese erste Hypothese auf keine weiteren Rücksicht; wenn sie sich auch der Kürze wegen des Wortes Atom bedient, so beachtet sie desswegen doch, wie ich schon bemerkt habe, die atomistische Theorie selbst nicht; sie lässt halbe, Drittelatome u. s. f. gelten. Ebenso wenig nimmt sie auf die Volumens-Verhältnisse, den Isomorphismus, auf das Verhältniss des Atomgewichts der Elemente zu ihrer specifischen Wärme u. s. f. Rücksicht.

Da diese Art, die Atomgewichte der Elemente zu bestimmen, auf ganz bestimmten, einfachen Voraussetzungen beruht, so hat sie vor der zweiten grosse Vorzüge durch die Gleichförmigkeit und Unwandelbarkeit der nach ihr gemachten Bestimmungen; die relative Grösse der Zahlen, welche die Atome der Elemente vorstellen, kann nur dadurch eine Aenderung erleiden, dass die Zusammensetzung einer Verbindung, welche zur Bestimmung des Atomgewichts eines Elements gebraucht wurde, vielleicht später richtiger bestimmt wird, ein Umstand, der auch auf jede andere Methode, die Atomgewichte zu bestimmen, den gleichen Einfluss ausübt.

Bei der *zweiten Art*, die Atomgewichte der Elemente zu bestimmen, hat man sich ein viel höheres Ziel gesteckt, damit aber die Bestimmung selbst mehr verwickelt und zum Theil unsicher gemacht. Man hält sich von der materiellen Existenz von Atomen überzeugt und sucht aus diesen die mechanische Constitution zusammengesetzter Körper abzuleiten; man ist z. B. überzeugt, dass das Atom der Schwefelsäure aus einem materiellen Schwefelatom, welches mit 3 materiellen Sauerstoffatomen durch Juxtaposition verbunden sey, bestehe, und dass die Verbindung dieser 3 Sauerstoffatome mit dem einen Schwefelatom eine solche sey, dass keine mechanische Gewalt sie zu trennen vermöge. Man benützt daher alle Umstände, aus welchen man auf die relative Anzahl der Atome in einer gegebenen Verbindung schliessen zu können glaubt; man glaubt namentlich voraussetzen zu dürfen, dass gleiche Maasse gasförmiger Elemente, bei gleichem Druck und gleicher Temperatur in der Regel auch eine gleiche Anzahl von Atomen enthalten müssen, dass also das Wasser z. B. aus 2 Atomen Wasserstoff und 1 At. Sauerstoff, das Stickoxydgas aus 1 At. Stickgas und 1 At. Sauerstoffgas, u. s. f. bestehe, wobei man jedoch die Annahme gestattet, dass ein zusammengesetztes Atom aus einem Doppelatom

eines jeden Elementes, oder allgemein, aus der doppelten Anzahl Atome eines jeden Elementes, also z. B. 1 Atom Salzsäure aus 2 At. Chlor und 2 At. Wasserstoff, ein Atom Ammoniak aus 2 At. Stickstoff und 6 At. Wasserstoff bestehen könne; kurz man nimmt in dieser Hypothese an, dass Volumen und Atom gleichbedeutend seyen, und dass, wenn es möglich wäre, alle Elemente in den gasförmigen Zustand zu versetzen, und in diesem Zustand zu messen und zu wägen, die Volumina der sich mit einander verbindenden Elemente wie die Anzahl ihrer Atome sich verhalten würden, dass also z. B., wenn das Aluminium oder Eisen in Gasform versetzt werden könnte, sich zeigen würde, dass 2 Maasse Aluminiumdampf mit 3 Maassen Sauerstoffgas zu Alaunerde, 1 Maass Eisendampf mit 1 Maass Sauerstoffgas zu Eisenoxydul, 2 Maasse Eisendampf mit 3 Maassen Sauerstoffgas zu Eisenoxyd sich verbinden würden, weil sich 2 Atome Aluminium mit 3 At. Sauerstoff, 2 At. Eisen mit 3 At. Sauerstoff verbinden u. s. f.

Diese Volumens-Verhältnisse können aber nur wenig benützt werden, da so wenige Elemente in gasförmigen Zustand versetzt und in diesem gemessen und gewogen werden können, und wenn gleich die Voraussetzung, dass gleich grosse Maasse gasförmiger Elemente eine gleiche Anzahl von Atomen enthalten, als die einfachste erscheint, so ist sie doch, wie schon oben S. 502. angeführt wurde, nicht allgemein gültig, indem die nicht beständigen Gase der Elemente z. B. des Schwefels, Phosphors, bei gleichem Volumen, Druck u. s. f. entschieden nicht die gleiche Anzahl von Atomen enthalten, wie die permanenten Gase von Elementen, z. B. Sauerstoff. Die Hauptstütze der die Volumens-Verhältnisse der Elemente berücksichtigenden atomistischen Theorie ist somit gefallen. Uebrigens liegt in der atomistischen Theorie selbst durchaus kein nöthiger Grund für die Annahme, dass gleiche Volumina gasförmiger Elemente auch eine gleiche Anzahl von Atomen enthalten müssen.

Ein zweiter Umstand, auf den man ein grosses Gewicht legt, ist der *Isomorphismus* der Körper. Aus der Gleichheit oder grossen Aehnlichkeit der Formen, welche zwei zusammengesetzte Verbindungen erster Ordnung, in welchen das eine Element das gleiche, das andere ein verschiedenes ist, entweder für sich selbst, oder in ihren entsprechenden, d. h. auf gleicher Stufe der Sättigung sich befindenden Verbindungen, mit einem dritten Körper zeigen, glaubt man auf eine gleiche relative Anzahl der Atome schliessen zu dürfen, weil nur unter dieser Voraussetzung der mechanische Bau, d. h. die Form, der gleiche seyn könne. So schliesst man aus dem Isomorphismus des Eisenoxyds und der Alaunerde auf eine gleiche relative Anzahl der Atome des Eisens, Aluminiums und Sauerstoffs in diesen beiden Oxyden, und da die Voraussetzung die wahrscheinlichste ist, dass das Eisenoxyd 3 At. Sauerstoff auf 2 At. Eisen enthalte, weil der Sauerstoff des Eisenoxyds das $1\frac{1}{2}$ fache ist von dem des Eisenoxyduls, so schliesst man, dass auch die Alaunerde 2 At. Metall auf 3 At. Sauerstoff enthalte. Auf gleiche Weise schliesst man aus dem Isomorphismus, den das arseniksaure und phosphorsaure Natron zeigt, wenn in beiden Salzen der Sauerstoff der Säure zu dem Sauerstoff der Basis und des Krystallisationswassers in dem gleichen Verhältniss steht, auf eine gleiche relative Anzahl von Atomen Arsenik, Phosphor und Sauerstoff in der Arseniksäure und Phosphorsäure, was auch, abgesehen von allem Isomorphismus, schon daraus zu erhellen scheint, dass die Sauerstoffmengen der arsenigen- und Arsenik-Säure, wie die der phosphorigen- und Phosphor-Säure, sich verhalten = $1\frac{1}{2} : 2\frac{1}{2}$, oder = 3 : 5.

Ebenso glaubt man in zweifelhaften Fällen auf das von Dulong und Petit entdeckte Gesetz, betreffend die *Beziehung des Atomgewichts zu der specifischen Wärme* Rücksicht nehmen zu müssen, obgleich dieses Gesetz nicht immer mit andern Umständen übereinstimmt, durch die man sich

sonst bei der Bestimmung der relativen Anzahl der Atome leiten lässt.

In andern ganz zweifelhaften Fällen endlich lässt man sich durch zum Theil ziemlich unsichere Analogieen leiten, was jedoch auch bei der ersten der genannten Hypothesen bisweilen geschieht, und ich verweise in dieser Beziehung auf die oben angeführten Gewichtsbestimmungen der Atome gewisser Elemente, z. B. des Bors, Tantals u. s. f.

Dass in dieser zweiten Hypothese die Annahme halber Atome, überhaupt die Annahme von Theilen von Atomen nicht gestattet seyn könne, versteht sich von selbst.

Wenn man unbefangen den Werth dieser beiden angeführten Arten, die Atomgewichte der Elemente zu bestimmen, beurtheilt, so wird man der ersten vor der zweiten unbedingt den Vorzug geben müssen, insofern solche Bestimmungen nur dazu dienen sollen, einen leichten Ueberblick über die Zusammensetzung der Körper so wie über dasjenige zu erhalten, was bei den Einwirkungen verschiedener Körper auf einander, welche neuen Verbindungen das Daseyn geben, vorgeht. — Insofern man aber wirklich von der Existenz der Atome überzeugt ist, insofern man sich aus solchen materiellen Atomen die Körper aufgebaut vorstellen zu müssen glaubt, wird man die zweite Art, die Atomgewichte zu bestimmen, bei welcher auf alle möglichen Verhältnisse, welche über die bestimmte Anordnung dieses Baues Aufschluss geben können, Rücksicht genommen wird, der erstern vorziehen, ungeachtet bei dieser zweiten Art so viele Bestimmungen noch ganz unsicher sind, und durch fortgesetzte Untersuchungen, namentlich über das Gewicht mancher verdampfbaren Elemente in gasförmigem Zustand, über den Isomorphismus anderer, u. s. f. sich ändern können, wodurch leicht Verwirrung entstehen kann. Die Möglichkeit des Entstehens einer solchen Verwirrung würde aber allerdings keinen Grund abgeben, dieser zweiten Art, die Atom-

gewichte der Elemente zu bestimmen, nicht unbedingt den Vorzug vor der ersten einzuräumen, sobald ausgemachte Thatsachen eine bestimmte Andeutung geben würden, dass jene zweite Art wirklich das innere Wesen der Materie und der Verbindungen der Elemente unter einander enthülle: die Rücksicht auf grössere Einfachheit und bequemere Berechnung der Mischungsgewichte müsste dann natürlich einer solchen viel höheren Rücksicht weichen.

Diese Hoffnung, das Innere des Baues der Körper ergründen zu können, ist jedoch durch die Resultate der Untersuchungen über die specifische Schwere der Gase solcher Elemente, welche nur in höheren Temperaturen gasförmig bleiben, wie Schwefel, Phosphor u. s. f. bedeutend herabgestimmt worden. Aus diesen Resultaten hat sich ergeben, dass die Gase gewisser Elemente bei gleichem Volumen nicht immer auch die gleiche Anzahl von Atomen enthalten können, insofern man das Atomgewicht dieser Elemente zu Grunde legt, wie man es mit Berücksichtigung anderer, allem Anschein nach sehr gewichtiger, Thatsachen gefunden hat. Man hat z. B. allen Grund anzunehmen, dass die Schwefelsäure aus 1 At. Schwefel und 3 At. Sauerstoff besteht, und dass demnach (da die Schwefelsäure 40 Th. Schwefel auf 60 Th. Sauerstoff enthält) das Gewicht eines Atoms Schwefel = 200 ist, wenn das Gewicht eines Atoms Sauerstoff = 100 ist. Würde daher das Schwefelgas bei gleichem Volumen u. s. f. ebenso viele Atome Schwefel enthalten, als das Sauerstoffgas Sauerstoffatome enthält, so müsste sich die specifische Schwere des Schwefelgases zu der des Sauerstoffgases = 2 : 1, und nicht, wie die Erfahrung zeigt, = 6 : 1 verhalten. Das Schwefelgas enthält mithin, in obiger Voraussetzung, bei gleichem Volumen u. s. f. dreimal so viel Atome Schwefel, als das Sauerstoffgas Sauerstoffatome enthält.

Man könnte allerdings als *Grundsatz* aufstellen, dass gleiche Volumina gasförmiger Elemente immer auch die gleiche Anzahl

Anzahl von Atomen enthalten, und hiernach alles Uebrige bestimmen: aber damit wären dann alle übrigen Rücksichten, durch die man sich bei der Bestimmung des Atomgewichts leiten lässt, einer unerwiesenen Hypothese zu gefallen, aufgegeben. Wenn z. B. das Schwefelgas eben so viele Atome enthielte als das Sauerstoffgas, so müsste, da in diesem Fall das Atom des Schwefels dreimal so viel wägen würde, als es der gewöhnlichen Bestimmung gemäss wiegt, die Schwefelsäure nicht mehr aus 1 At. Schwefel und 3 At. Sauerstoff, sondern aus 1 At. Schwefel und 9 At. Sauerstoff bestehen; die unterschweflige Säure bestünde aus 1 At. Schwefel und 3 At. Sauerstoff, die schweflige Säure aus 1 At. Schwefel und 6 At. Sauerstoff, die Unterschwefelsäure aus 2 At. Schwefel und 15 At. Sauerstoff. Und da in den neutralen schwefelsauren Salzen z. B., der Sauerstoff der Schwefelsäure das Dreifache ist von dem Sauerstoff der Basis, so müsste angenommen werden entweder, dass 1 Atom der Basis dieser Salze aus 1 (oder mehreren) Atom Radical und 3 At. Sauerstoff bestehe, oder dass 1 Atom Schwefelsäure mit 3 Atomen Basis in den neutralen schwefelsauren Salzen verbunden sey, wenn man nemlich die Ansicht nicht aufgeben wollte, dass 1 Atom Basis dieser Salze aus 1 At. Radical und 1 At. Sauerstoff bestehe; in diesem letzteren Fall würden daher die sogenannten neutralen schwefelsauren Salze basische Salze seyn. — Nur dann, wenn die wichtigsten Thatsachen, welche man bei der Bestimmung des Gewichtes der Atome berücksichtigt, wie namentlich die Verhältnisse, in welchen sich ein Element mit verschiedenen Mengen eines andern Elements verbindet, der Isomorphismus, die Verhältnisse der specifischen Wärme u. s. f. — Thatsachen, welche sämmtlich mit der atomistischen Hypothese verknüpft seyn müssen — mit jener Hypothese, betreffend die Beziehung zwischen Volumen und Atom, welche in der atomistischen Ansicht als die einfachste erscheint, im Einklang stehen würden, d. h. wenn

alle jene Thatsachen zu dem gleichen Resultat hinsichtlich des Gewichts der Atome führen würden, zu welcher jene Hypothese führt, müssten wir der zweiten der oft genannten Voraussetzungen, als derjenigen, welche den innern Bau der Materie enthüllen würde, unbedingt den Vorzug vor der ersten einräumen. Dieses ist jedoch, wie wir gesehen haben, nicht der Fall, und es lässt sich daher von dem Verhältniss des specifischen Gewichts gasförmiger Elemente keine Anwendung auf die Bestimmung des Gewichts ihrer Atome machen. Vielmehr bleibt jetzt der atomistischen Ansicht kein anderer Ausweg übrig, als dass sie dieses Gewicht nach andern Rücksichten, welche entschiedene Thatsachen, namentlich die Verbindungsverhältnisse der Elemente, der Isomorphismus, die Sättigungs-Capacität der Säuren u. s. f. an die Hand geben, bestimmt: stehen dann die so gewonnenen Resultate mit der Hypothese, dass Volumen = Atom sey, nicht im Widerspruch, so nimmt man diese Hypothese für diese Fälle als richtig an; stehen aber jene Resultate mit ihr im Widerspruch, so modificirt man die Hypothese nach den, unabhängig von derselben gewonnenen, Resultaten, und nimmt z. B. an, dass das Schwefelgas nicht die gleiche, sondern eine dreimal so grosse Anzahl von Schwefelatomen enthalte, als das Sauerstoffgas Sauerstoffatome enthält.

Eine jede der beiden Bestimmungsarten der Atomgewichte der Elemente nach den beiden oft genannten Voraussetzungen hat ihre besonderen Vorzüge; die eine, welcher die erste Voraussetzung zu Grunde liegt, empfiehlt sich durch die Einfachheit, mit welcher sie das Gesetz des Mischungsgewichtes repräsentirt; die andere, welche sich auf die zweite Voraussetzung gründet, erhält dadurch Interesse, dass sie alle Verhältnisse der Körper, welche von dem inneren Bau derselben abzuhängen scheinen, zu Rathe zieht, ihren Werth gegen einander abwägt, und darnach die relative

Anzahl der Atome in den Verbindungen (worauf es allein ankommt) bestimmt, gerade so, wie man sich bei der Bestimmung, ob eine Pflanze dieser oder jener natürlichen Familie angehöre, nicht durch ein einziges Merkmal, sondern durch eine gewisse Anzahl und den grösseren Werth von Merkmalen, in welchen sie mit andern Pflanzen einer solchen Familie übereinstimmt, leiten lässt.

Wenn die specifischen Gewichte aller Elemente, welche in Gasform gewogen werden können, so beschaffen wären, dass die Hypothese, nach welcher gleiche Volumina eine gleiche Anzahl von Atomen enthalten, mit den Atomgewichten der Elemente im Einklang stünden, wie sie mit Berücksichtigung anderer gewichtiger Verhältnisse bestimmt worden sind, so würde diese Hypothese als erwiesen betrachtet werden dürfen, und der Schlüssel für den innern Bau der Materie wäre gefunden: aber damit, dass dieses erwiesenermassen nicht der Fall ist, ist desswegen die Unrichtigkeit der ganzen Ansicht durchaus nicht erwiesen; wir ersen daraus nur, dass bei gleichem Volumen die Anzahl der Atome in verschiedenen Gasen auch in andern Verhältnissen, als in dem der Gleichheit, stehen kann; die Untersuchung wird dadurch blos verwickelter und der Spielraum für theoretische Speculation erweitert sich.

Je mehr wir aber verschiedene Verhältnisse bei der Bestimmung der Atomgewichte der Elemente berücksichtigen, desto mehr verliert diese Bestimmung selbst an Einfachheit. So wird man z. B. die Alaunerde aus einem At. Aluminium und 1 At. Sauerstoff zusammengesetzt betrachten, sofern sie die einzige bekannte Verbindung des Aluminiums mit dem Sauerstoff darstellt, eine Verbindung, die zugleich Salzbasis ist: will man aber auf das Verhältniss des Isomorphismus Rücksicht nehmen, so muss angenommen werden, dass die Alaunerde aus 2 At. Aluminium und 3 At. Sauerstoff bestehe, weil sie dem Eisenoxyd isomorph ist; das Eisenoxyd aber besteht aus 2 At. Eisen und 3 At. Sauerstoff, weil es ein

36..

Eisenoxydul gibt, das aus 1 At. Eisen und 1 At. Sauerstoff besteht u. s. f.

Handelte es sich übrigens nur allein davon, die Bestimmungen der Atomgewichte der Elemente zur Uebersicht von der Zusammensetzung der Körper, zu einer Berechnung der relativen Menge von neuen Verbindungen, die sich bei der gegenseitigen Zersetzung gewisser Körper bilden, zu benützen, so würde es ganz und gar gleichgültig seyn, welche beliebige Hypothese man zu Grunde legen wollte, wenn man nur ihre Consequenzen gehörig beachtete und sie durchaus gleichförmig durchführte. Es ist nöthig, hierauf ganz besonders aufmerksam zu machen, damit man nicht in Versuchung komme, einen zu grossen Werth auf diese oder jene besondere Bestimmungsweise zu legen. Man könnte z. B. das Wasser als eine Verbindung irgend einer beliebigen Anzahl von Wasserstoffatomen mit irgend einer beliebigen Anzahl von Sauerstoffatomen betrachten; würde nun das Gewicht eines Atoms des einen Elements, z. B. des Wasserstoffs, = 1 gesetzt, so würde damit das Gewicht eines Atoms Sauerstoff bestimmt. Ebenso könnte man ferner die Salpetersäure als eine Verbindung einer beliebigen Anzahl Sauerstoffatome mit einer beliebigen Anzahl Stickstoffatome betrachten; aber durch eine jede, gleichgültig welche, *einmal bestimmte* Annahme würde dann das Atomgewicht des Stickstoffs fixirt, wenn das Atomgewicht des Sauerstoffs sich wieder auf das der Einheit gleichgesetzte Atomgewicht des Wasserstoffs bezieht. Damit wäre dann aber zugleich die relative Anzahl von Wasserstoff- und Stickstoff-Atomen in dem Ammoniak bestimmt und würde jetzt nicht mehr einer willkürlichen Annahme unterliegen. Nehmen wir z. B. an, das Wasser bestehe aus 1 At. Wasserstoff und 8 At. Sauerstoff und setzen das Atomgewicht des Wasserstoffs = 1, so wird das Atomgewicht des Sauerstoffs ebenfalls = 1. Nehmen wir ferner an, die Salpetersäure bestehe aus 1 At. Stickstoff und 1 At.

Sauerstoff, so wird, da die Salpetersäure aus 14 Th. Stickstoff und 40 Th. Sauerstoff besteht, das Atomgewicht des Stickstoffs $= \frac{14}{40}$. Das Ammoniak aber besteht aus 14 Th. $= 40 \times \frac{14}{40}$ Stickstoff und 3 Th. Wasserstoff, es besteht also nach dieser Voraussetzung aus 40 At. Stickstoff und 3 At. Wasserstoff. — Auf gleiche Weise können wir in der Chlorwasserstoffsäure eine beliebige relative Anzahl von Chlor- und von Wasserstoff-Atomen annehmen, aber durch eine jede bestimmte Annahme wird das Atomgewicht des Chlors bestimmt, und da auch das Atomgewicht des Sauerstoffs bestimmt ist, so ist damit die relative Anzahl von Chlor- und Sauerstoff-Atomen in den verschiedenen Sauerstoffverbindungen des Chlors ein für allemal fixirt. Eben so wird man ferner in jeder Salzbasis eine beliebige Anzahl Atome des Metalls mit einer beliebigen Anzahl von Sauerstoffatomen verbunden annehmen können; für eine jede bestimmte Annahme wird aber dann zugleich die relative Anzahl von Atomen in den Chlorverbindungen dieses Metalls bestimmt und kann nicht mehr nach Willkühr angenommen werden, da die relative Grösse eines Chlor- und eines Sauerstoff-Atoms bereits bestimmt ist. Nehmen wir z. B., (ganz willkührlich) an, dass 1 Atom Kali aus 3 Atomen Kalium und 7 At. Sauerstoff, 1 Atom Natron aus 5 At. Natrium und 11 At. Sauerstoff bestehe, so wird dadurch das relative Gewicht eines Kalium- und Natrium-Atoms, und hiermit auch die relative Anzahl von Chlor-, Kalium-, und Natrium-Atomen in dem Chlor-Kalium und Natrium bestimmt. Da angenommen wurde, dass 1 Atom Salpetersäure aus 1 Atom Stickstoff und 1 At. Sauerstoff bestehe, und da in den neutralen salpetersauren Salzen der Sauerstoff der Säure das Fünffache von dem der Basis ist, so würden in dieser Voraussetzung $5 \times 7 = 35$ Atome Salpetersäure, um mit 1 Atom Kali, und $5 \times 11 = 55$ Atome Salpetersäure erfordert, um mit 1 At. Natron neutrales salpetersaures Natron zu bilden. Das neu-

trale salpetersaure Kali wäre daher nach der obigen Bezeichnung *35fach salpetersaures Kali*, das neutrale salpetersaure Natron aber *55fach salpetersaures Natron*.

Es wird freilich Niemand einfallen, solche in jeder Beziehung willkürliche und auf höchst verwickelte Zahlenverhältnisse führende Voraussetzungen hinsichtlich der relativen Anzahl der Atome der Elemente in den Verbindungen erster Ordnung zu machen; das Naturgesetz, welches wir durch das Wort *Mischungsgewicht* bezeichnen, würde dadurch ganz verstümmelt und unkenntlich gemacht werden, denn es wäre nun nicht mehr möglich, das aus einer Verbindung erster Ordnung berechnete und auf irgend eine Einheit bezogene Gewicht eines Elements entweder selbst, oder durch *kleine ganze Zahlen*, oder durch Brüche, die sich durch kleine ganze Zahlen darstellen lassen, multiplicirt oder dividirt in eine andere Verbindung erster Ordnung hinein, anstatt des einen Elements der in dieser letztern Verbindung enthaltenen Elemente, zu substituiren, wenn die beiden Bestandtheile derselben auf ein solches Zahlenverhältniss gebracht sind, dass der andere Bestandtheil (das zweite Element) gleichfalls seinem Gewicht nach auf dieselbe Einheit sich bezieht, indem dann jenes Gewicht in der Regel nie selbst, sondern nur mit einer grossen ganzen Zahl, oder mit einem, oft nur durch grosse Zahlen darstellbaren Bruch multiplicirt oder dividirt, in diese andere Verbindung hinein substituirt werden könnte. So haben wir z. B. gesehen, dass bei der, überdiss noch wenig verwickelten, Voraussetzung, nach welcher das Wasser aus 1 At. Wasserstoff und 8 At. Sauerstoff, die Salpetersäure aus 1 At. Stickstoff und 1 At. Sauerstoff bestehen, das Atomgewicht des Wasserstoffs aber = 1 gesetzt würde, 1 Atom Stickstoff durch die Zahl $\frac{14}{8}$ oder $\frac{7}{4}$ ausgedrückt, und das Ammoniak als aus 40 At. Stickstoff und 3 At. Wasserstoff zusammengesetzt betrachtet werden müsste.

Der Begriff des Mischungsgewichtes ist zunächst blos aus der Thatsache hervorgegangen, dass Zahlen, welche aus

Verbindungen erster Ordnung bestimmt werden, und welche sich sämmtlich auf ein der Einheit oder überhaupt einer gegebenen Zahl gleichgesetztes Gewicht irgend eines Elementes beziehen, entweder selbst, oder nur durch kleine ganze Zahlen multiplicirt oder dividirt in andere Verbindungen hinein dann substituirt werden können, wenn die so bestimmten Zahlen wirklich selbst die relativen Gewichte der Elemente in den Verbindungen vorstellen, d. h. wenn angenommen wird, dass jene Verbindungen, aus welchen diese Zahlen abgeleitet sind, aus einem einzigen Mischungsgewicht eines jeden der beiden Elemente bestehen. Der Begriff des Mischungsgewichtes würde von Jedermann sogleich mit völliger Klarheit aufgefasst werden, wenn alle Elemente, und auch alle binär und mehrfach zusammengesetzte Verbindungen sich nur in einem einzigen Verhältniss mit einander verbinden würden, und wenn zugleich die aus diesen Verbindungen berechneten und auf das der Einheit gleichgesetzte Gewicht irgend eines Elements bezogenen Gewichte selbst unmittelbar in jede andere Verbindung hinein substituirt werden könnten, so dass die aus solchen Substitutionen hervorgehenden Verbindungen den quantitativen Verhältnissen ihrer Bestandtheile nach wirklich dargestellt würden: dann würde es sich gleichsam von selbst verstehen, dass eine jede binäre Verbindung von der ersten oder von einer höheren Ordnung aus einem einzigen Mischungsgewicht eines jeden der beiden Bestandtheile zusammengesetzt seyn müsse. Da nun aber die meisten Elemente sich in mehr als einem Verhältniss mit einander verbinden, so ist man genöthigt, mehr als ein Mischungsgewicht, von dem einen Element wenigstens, in gewissen Verbindungen anzunehmen, und man wird dann blos zu bestimmen haben, in welcher Verbindung ein Mischungsgewicht eines jeden Elements anzunehmen sey, woraus dann die relative Anzahl der Mischungsgewichte in den übrigen Verbindungen derselben Elemente von selbst sich ergibt, vorausgesetzt, dass man die Zu-

sammensetzung aller dieser Verbindungen kennt. Man geht dabei, wie bereits ausführlich gezeigt worden ist, von den einfachsten Voraussetzungen aus, um so einfache Zahlenverhältnisse, als immer möglich, zu erhalten, wobei sich jedoch nicht immer vermeiden lässt, dass nicht in einer Verbindung zweier Elemente, die sogar die einzige mögliche, oder wenigstens die einzige in isolirtem Zustand darstellbare seyn kann, mehr als ein Mischungsgewicht von dem einen Element angenommen werden muss.

Ich will das so eben Gesagte durch Beispiele deutlicher zu machen suchen. — Das Wasser, das Kohlenoxydgas, das ölerzeugende Gas, das Chloroxydul, die Salzsäure, der flüssige Chlorkohlenstoff, das Stickoxydul sind so zusammengesetzt, dass, wenn man die Gewichte aller dieser Elemente auf das der Einheit oder einer gegebenen Zahl überhaupt gleichgesetzte Gewicht irgend eines dieser Elemente, z. B. des Wasserstoffs, bezieht, und wenn angenommen wird, dass alle diese Verbindungen aus einem einzigen Mischungsgewicht beider Elemente bestehen (was die einfachste Annahme ist), das so bestimmte Gewicht eines jeden Elementes anstatt des Gewichts eines andern Elements in eine andere der genannten Verbindungen hinein substituirt werden kann, so dass dann die zwei Elemente in demselben Zahlenverhältniss zu einander stehen, wie in der Verbindung selbst, die diese Elemente mit einander bilden. Wenn ich z. B. das Gewicht des Sauerstoffs aus dem Wasser (das Gewicht des Wasserstoffs = 1 gesetzt bestimmt habe, und hierauf das Gewicht des Kohlenstoffs aus dem Kohlenoxydgas so bestimme, dass dabei das aus dem Wasser gefundene Gewicht des Sauerstoffs zu Grunde gelegt wird, so wird dieses Gewicht der Kohle in das ölerzeugende Gas substituirt werden können, d. h., wenn der Wasserstoff wieder, wie immer, = 1 gesetzt wird, so wird das aus dem Kohlenoxydgas berechnete Gewicht der Kohle mit dem Gewicht = 1 des Was-

serstoffs, überzeugendes Gas bilden u. s. f. Aus solchen That-
sachen ist bekanntlich der Begriff des Mischungsgewichtes
hervorgegangen. Wenn man aber nun auf diese Weise
das Gewicht des Wasserstoffs und des Stickstoffs (letzteres
aus dem Stickoxydul) bestimmt hat, so findet man dagegen
das Ammoniak, die einzige isolirt darstellbare Verbindung
des Wasserstoffs mit dem Stickstoff, nicht mehr so zusam-
mengesetzt, dass dasselbe als eine Verbindung von je einem
Mischungsgewicht beider Elemente, sondern dass es vielmehr
als eine Verbindung von 3 Mischungsgewichten Wasserstoff
mit 1 Mischungsgewicht Stickstoff betrachtet werden muss. —
Man könnte zwar dieses vermeiden, wenn man in dem
Wasser, wie vorher, gleiche M. G. Wasserstoff und Sauer-
stoff, und in der untersalpetrigen Säure (nicht mehr, wie frü-
her, in dem Stickoxydul) ebenfalls gleiche Mischungsgewichte
Stickstoff und Sauerstoff voraussetzen wollte; dann würde das
Ammoniak aus gleichen Mischungsgewichten Wasserstoff und
Stickstoff zusammengesetzt und das Mischungsgewicht des
Stickstoffs = $4 \frac{2}{3}$ (statt 14) seyn. Mit einer solchen Annah-
me wäre aber nichts an Einfachheit gewonnen, vielmehr
würde sie, wenn sie auch in Beziehung auf das Ammo-
niak als die einfachste erscheinen sollte, Voraussetzungen
nothwendig machen, die in anderer Beziehung als weniger
einfach erscheinen müssen. Wenn nemlich die untersalpetri-
ge Säure aus 1 M. G. Stickstoff und 1 M. G. Sauerstoff be-
stünde, so würde folgen, dass in dem Stickoxydul, dem
Stickoxyd, der salpetrigen Säure und der Salpetersäure 1 M.
G. Stickstoff mit $\frac{1}{3}$, $\frac{2}{3}$, $1 \frac{1}{3}$, $1 \frac{2}{3}$ Sauerstoff, oder 3 M. G.
Stickstoff mit 1, 2, 4, 5 M. G. Sauerstoff verbunden seyen.

Die Thatfachen selbst, welche dem Begriff des Mi-
schungsgewichtes zu Grunde liegen, weisen demnach sehr
bestimmt darauf hin, dass hinsichtlich der relativen Anzahl
von Mischungsgewichten in den Verbindungen erster Ord-

nung nicht ganz willkürliche Voraussetzungen gemacht werden dürfen, sondern in der Regel nur die möglichst einfachen, wenn sie anders nicht mit einander selbst in diesem Fall in Widerspruch gerathen. Diese Rücksicht wurde auch in der ersten der oben aufgestellten Hypothesen befolgt. In der zweiten Hypothese, welche das Mischungsgewicht mit dem mechanischen Bau der Körper identificirt, wird der Rücksicht auf eine solche präsumirte atomistische Construction der Körper die Rücksicht auf grössere Einfachheit zum Theil zum Opfer gebracht; die Voraussetzungen werden jedoch nach dieser zweiten Hypothese noch immer einfach genug, um in die Berechnungen keine sehr grosse Verwicklung zu bringen, vorausgesetzt, dass man die Hypothese aufgeben will, dass die Gase der Elemente bei gleichem Volumen *immer* auch eine gleich grosse Anzahl von Atomen enthalten.

Ueber die Art, die Zusammensetzung der Körper durch Formeln auszudrücken.

Es wurde oben bemerkt, wie zu diesem Zwecke die Namen der Elemente durch Buchstaben, und die zusammengesetzten Körper durch das *Pluszeichen* bezeichnet werden, mit welchem man die einzelnen Bestandtheile verbindet, wie z. B. Kali durch $K+O$, Schwefelsäure durch $S+3O$, Kohlensäure durch $C+2O$ bezeichnet wird. Will man andeuten, dass ein zusammengesetzter Körper doppelt genommen werden soll, so setzt man die Zahl 2 vor die in Klammern eingeschlossenen Bestandtheile dieser Körper, z. B. $2(C+2O)$ bedeutet 2 Atome (Mischungsgewichte) Kohlensäure, und $(K+O) + 2(C+2O) + (H+O)$ bedeutet 1 Atom doppelt-kohlensaures Kali, verbunden mit 1 At. Wasser, d. h. eine Verbindung von 1 At. Kali, 2 At. Kohlensäure und 1 At. Wasser, dessen Atom hier = 1 At. Wasserstoff + 1 At. Sauerstoff gesetzt wird. Diese Bezeichnungsart nimmt

zwar einen ziemlich grossen Raum ein, sie ist aber ganz bestimmt und keiner Missdeutung ausgesetzt. — Nur insofern schliesst auch diese Bezeichnungsart, in so weit sie sich auf Zusammensetzungen bezieht, die aus zwei oder mehreren binären Verbindungen bestehen, wie die so eben beispielsweise angeführte, eine Hypothese ein, als man annimmt, dass die in die Zusammensetzung eingehenden Elemente auf eine gewisse bestimmte Weise zu binären Verbindungen gruppiert seyen, dass z. B. das krystallisirte doppeltkohlensaure Kali wirklich eine Verbindung von Kohlensäure, Kali und Wasser sey. Ich werde hierauf später zurückkommen, wenn von der Bezeichnung der organischen Verbindungen die Rede seyn wird. —

Man hat auch vorgeschlagen, das + zeichen bei den Verbindungen erster Ordnung wegzulassen, und die Buchstaben, welche die Elemente bezeichnen, neben einander, ohne Unterbrechung zu schreiben, z. B. KO statt K+O (Kali). Sind dana mehrere Atome von dem einen oder von beiden Elementen mit einander verbunden, so wird dieses so bezeichnet, dass die Zahl, welche die Anzahl dieser Atome anzeigt, wie Exponentenzahlen, nach oben und zur Rechten von dem Buchstaben, welcher das Element vorstellt, gesetzt wird, z. B. S^2O^5 statt $2S+5O$ (Unterschwefelsäure), NO^5 , oder, nach der Annahme von Berzelius, N^2O^5 (Salpetersäure); $2S^2O^5$, $2N^2O^5$ bedeutet dann 2 Atome Unterschwefelsäure, Salpetersäure. — Es wird kaum nöthig seyn, zu bemerken, dass von der algebraischen Bedeutung der Exponenten hier nicht die Rede ist. Man hat jedoch dieser letzteren Bezeichnungsweise den Vorwurf gemacht, dass sie zu sehr an algebraische Formeln erinnere, deren Bedeutung sie doch gar nicht habe, und dass sie dadurch zu irrigen Vorstellungen Veranlassung geben könnte; ein Vorwurf, der übrigens sehr unerheblich ist. Einige Chemiker setzen aus diesem Grunde die Zahlen unten hin, und schreiben z. B. S_2O_5 statt S^2O^5 . — Wie die Doppelatome bezeichnet werden, ist oben S. 509. angegeben worden.

Berzelius hat diese Formeln noch dadurch bedeutend abgekürzt, dass er die Sauerstoff-Atome durch Punkte, die Schwefel-Atome durch Kommate bezeichnet, welche über den Buchstaben gesetzt werden, der das mit Sauerstoff oder Schwefel verbundene Radical vorstellt, z. B. $\overset{\cdot}{\underset{\cdot}{\text{K}}}$ statt $\text{K} + \text{O}$ oder KO , Kali; $\overset{\cdot}{\underset{\cdot}{\underset{\cdot}{\text{S}}}}$ statt $\text{S} + 3\text{O}$ oder SO^3 , Schwefelsäure; $\overset{\cdot}{\underset{\cdot}{\underset{\cdot}{\underset{\cdot}{\text{S}}}}}$ statt $2\text{S} + 5\text{O}$ oder S^2O^5 , Unterschwefelsäure; $\overset{\cdot}{\underset{\cdot}{\text{F}}}$ statt $2\text{F} + 3\text{O}$, oder F^2O^3 , Eisenoxyd; $\overset{\cdot}{\underset{\cdot}{\text{K}}}$ statt $\text{K} + \text{S}$ oder KS , Einfach-Schwefelkalium; $\overset{\cdot}{\underset{\cdot}{\underset{\cdot}{\underset{\cdot}{\underset{\cdot}{\text{K}}}}}}$ statt $\text{K} + 5\text{S}$ oder KS^5 , Fünffach-Schwefelkalium. — Für die Bezeichnung der so häufig vorkommenden Sauerstoffverbindungen ist diese Abkürzung besonders bequem.

Diese Bezeichnungsweise ist jedoch blos für die eigentliche atomistische Voraussetzung berechnet, welche keine halben Atome gestattet. Halbe Sauerstoffatome könnten etwa durch zwei übereinander gestellte Punkte bezeichnet werden, z. B. $\overset{\cdot}{\underset{\cdot}{\text{P}}}$ statt $\text{P} + 2\frac{1}{2}\text{O}$ oder $\text{PO}^2\frac{1}{2}$, Phosphorsäure. (In der atomistischen Ansicht wird die Phosphorsäure durch $\overset{\cdot}{\underset{\cdot}{\text{P}}}$ oder durch $2\text{P} + 5\text{O}$ oder P^2O^5 bezeichnet).

Ich will diese verschiedenen Bezeichnungsarten nach den verschiedenen Voraussetzungen durch einige Beispiele erläutern. Der krystallisirte Alaun besteht aus Kali, Alaunerde, Schwefelsäure und Wasser und ist so zusammengesetzt, dass der Sauerstoff der Alaunerde, der Schwefelsäure und des Wassers den des Kalis beziehungsweise 3, 12, 24 mal enthält. Setzt man daher den Sauerstoff des Kalis = 8, so wird der Sauerstoff der Alaunerde, der Schwefelsäure und des Wassers beziehungsweise durch die Zahlen 24, 96, 192 ausgedrückt. Das Zeichen für den krystallisirten Alaun ist je nach den verschiedenen Voraussetzungen hinsichtlich der

relativen Anzahl der Mischungsgewichte seiner einzelnen aus 2 Elementen zusammengesetzten Bestandtheile ein verschiedenes.

1) Man nehme, wie in der ersten der oft erwähnten Hypothesen, an, Kali, Alaunerde und Wasser bestehen aus 1 At. Radical und 1 At. Sauerstoff, die Schwefelsäure aber aus 1 At. Schwefel und 3 At. Sauerstoff. — Da die Alaunerde 3 mal so viel Sauerstoff als das Kali enthält, und ein At. Alaunerde, gerade wie ein At. Kali, aus 1 At. Metall und 1 At. Sauerstoff besteht, so enthält der Alaun auf 1 At. Kali, 3 At. Alaunerde. Aus demselben Grunde enthält er auf 1 At. Kali, 24 At. Wasser. Da nun die Schwefelsäure 12 At. Sauerstoff enthält, und 1 At. Schwefelsäure aus 1 At. Schwefel und 3 At. Sauerstoff besteht, so entsprechen die 12 At. Sauerstoff der Schwefelsäure, 4 Atomen dieser Säure, welche mithin mit dem 1 At. Kali und den 3 At. Alaunerde, 1 At. einfach schwefelsaures Kali und 3 At. einfach-schwefelsaure Alaunerde bilden. Der krystallisirte Alaun besteht daher aus 1 At. einfach-schwefelsaurem Kali + 3 At. einfach-schwefelsaurer Alaunerde + 24 At. Wasser, und das chemische Zeichen für ihn ist $((K + O) + (S + 3 O)) + 3 ((Al + O) + (S + 3 O)) + 24 (H + O)$ oder: $(KO + SO^3) + 3 (AlO + SO^3) + 24 (HO)$ oder: $K\bar{S} + 3 Al\bar{S} + 24 H$.

2) Man nehme, wie in der zweiten der erwähnten Hypothesen, an, das Kali bestehe, wie vorhin, aus 1 At. Metall und 1 At. Sauerstoff und die Schwefelsäure aus 1 At. Schwefel und 3 At. Sauerstoff, die Alaunerde aber aus 2 At. Metall und 3 At. Sauerstoff und das Wasser aus 2 At. Wasserstoff und 1 At. Sauerstoff. — Da die Alaunerde 3 mal so viel Sauerstoff enthält als das Kali, und da 1 At. Alaunerde selbst 3 At. Sauerstoff enthält, während 1 At. Kali nur 1 At. Sauerstoff enthält, so enthält in dieser Voraussetzung der Alaun auf 1 At. Kali nur 1 At. Alaunerde. Jenes eine Atom Kali ist aber mit 1 Atom Schwefelsäure verbunden, welches 3 At. Sauerstoff enthält, mithin bleiben 9

At. Sauerstoff entsprechend 3 Atomen Schwefelsäure übrig, welche mit dem einen Atom Alaunerde verbunden sind. Der krystallisirte Alaun besteht daher nach dieser Voraussetzung aus 1 At. einfach-schwefelsaurem Kali + 1 At. 3 fach-schwefelsaurer Alaunerde + 24 At. Wasser, und sein chemisches Zeichen ist entweder $((K + O) + (S + 3O)) + ((2Al + 3O) + 3(S + 3O)) + 24(2H + O)$, oder $(KO + SO^3) + (Al^2O^3 + 3SO^3) + 24H^2O$; oder endlich $K\ddot{S} + \ddot{A}l\ddot{S}^3 + 24H$. — Nach der ersten Hypothese ist also die schwefelsaure Alaunerde im Alaun ein neutrales Salz im gewöhnlichen Sinne des Wortes „neutral,“ d. h. ein einfach-saures, ein aus gleichen Mischungsgewichten Säure und Basis bestehendes Salz; nach der zweiten Hypothese dagegen wird die schwefelsaure Alaunerde des Alauns, ungeachtet der Sauerstoff der Säure, gerade wie in neutralen schwefelsauren Salzen, das Dreifache von dem der Basis ist, insofern ein saures, und zwar ein dreifachsaures Salz genannt werden können, als in demselben 3 Atome Säure mit 1 Atom Basis verbunden angenommen werden müssen.

Ganz ähnliche Fälle kommen bei solchen Metallen vor, die mit Sauerstoff zwei verschiedene Salzbasen bilden; 1 At. Eisenoxyd z. B. besteht aus 1 At. Eisen und $1\frac{1}{2}$ At. Sauerstoff oder aus 2 At. Eisen und 3 At. Sauerstoff.

In dem ersteren Fall würde die Schwefelsäure eines schwefelsauren Eisenoxydsalzes, welches neutralen schwefelsauren Salzen analog, d. h. so zusammengesetzt seyn sollte, dass der Sauerstoff der Säure das Dreifache von dem der Basis wäre, $3(1\frac{1}{2})$ d. h. $4\frac{1}{2}$ Atome Sauerstoff enthalten müssen. Da nun 1 At. Schwefelsäure 3 At. Sauerstoff enthält, so würden $1\frac{1}{2}$ At. Schwefelsäure erfordert, um mit 1 At. Eisenoxyd, welches $1\frac{1}{2}$ At. Sauerstoff enthält, ein den neutralen schwefelsauren Salzen analog zusammengesetztes schwefelsaures Eisenoxyd zu bilden; ein solches Salz würde dann aber nicht mehr einfach-, sondern anderthalbfach - schwe-

felsaures Eisenoxyd seyn. In dem einfach-schwefelsauren Eisenoxyd dagegen ist der Sauerstoff der Säure das Doppelte von dem der Basis, weil 1 At.-Eisenoxyd $1\frac{1}{2}$, 1 At. Schwefelsäure 3 At. Sauerstoff enthält, während der Sauerstoff der Schwefelsäure in dem einfach-schwefelsauren Eisenoxydul das Dreifache von dem der Basis ist, indem 1 At. Schwefelsäure 3, 1 At. Eisenoxydul aber 1 At. Sauerstoff enthält. Nur das einfach-schwefelsaure Eisenoxydul, nicht aber das einfach-schwefelsaure Eisenoxyd, ist daher den neutralen schwefelsauren Alkalien analog zusammengesetzt. Das Zeichen für das anderthalbfach-schwefelsaure Eisenoxyd würde $\text{FeS}^{1\frac{1}{2}}$, dasjenige für das einfach-schwefelsaure Eisenoxydul FeS seyn.

In dem zweiten Fall, wenn 1 Atom Eisenoxyd aus 2 At. Eisen und 3 At. Sauerstoff besteht, werden 3 At. Schwefelsäure erfordert, deren jedes 3 At. Sauerstoff enthält, um mit 1 At. Eisenoxyd ein Salz zu bilden, in welchem der Sauerstoff der Säure das Dreifache ist von dem der Basis. In dieser Voraussetzung ist daher ein solches Salz dreifach-schwefelsaures Eisenoxyd und sein Zeichen ist FeS^3 . In dem einfach schwefelsauren Eisenoxyd nach dieser Voraussetzung enthalten Basis und Säure gleiche Sauerstoffmengen.

3) Man nehme endlich, wie dieses Berzelius früher gethan hat, an, das Kali enthalte 1 At. Kalium und 2 At. Sauerstoff, die Alaunerde 1 At. Aluminium und 3 At. Sauerstoff und das Wasser 2 Atome Wasserstoff und 1 At. Sauerstoff, so wird die Alaunerde $2 \times 3 = 6$, die Schwefelsäure $2 \times 12 = 24$, das Wasser $2 \times 24 = 48$ Atome Sauerstoff enthalten; 1 At. Kali wird jetzt 6 Atome Sauerstoff in der Schwefelsäure voraussetzen, mithin 2 At. Schwefelsäure erfordern, um neutrales schwefelsaures Kali zu bilden. Und da 1 At. Alaunerde 3 Atome Sauerstoff enthält, so wird der Alaun 2 At. Alaunerde enthalten müssen, weil die Alaunerde desselben 6 Atome Sauerstoff enthält. Jedes dieser Alaunerde-

Atome setzt 9 Atome Sauerstoff in der Schwefelsäure, also 3 Atome Schwefelsäure voraus, weil der Sauerstoff der Schwefelsäure das Dreifache seyn muss von dem der Alaunerde, welche sie sättigt. Da nun ferner der Sauerstoff des Krystallwassers das 24fache von dem des Kalis ist, und 1 At. Sauerstoff einem Atom Wasser entspricht, so setzt 1 At. Kali (welches 2 At. Sauerstoff enthält), 48 At. Wasser voraus, welche 48 At. Sauerstoff enthalten. Der krystallisirte Alaun besteht demnach in dieser Voraussetzung aus 1 Atom doppelschwefelsaurem Kali *) + 2 Atomen dreifach-schwefelsaurer Alaunerde + 48 At. Wasser und sein chemisches Zeichen wird: $((K + 2O) + 2(S + 3O)) + 2((Al + 3O) + 3(S + 3O)) + 48(2H + O)$ oder: $(KO^2 + 2SO^3) + 2(AlO^3 + 3SO^3) + 48H^2O$, oder: $\ddot{K}\ddot{S}^2 + 2\ddot{A}\ddot{l}\ddot{S}^3 + 48\ddot{H}$.

Diese 3 angeführten Formeln drücken die Zusammensetzung des Alauns gleich gut aus; die erste ist die einfachste, weil sie sich auf die einfachsten Voraussetzungen gründet, nemlich die, dass Kali, Alaunerde und Wasser aus 1 At. Radical und 1 At. Sauerstoff bestehen. Die Anzahl der Sauerstoffatome ist in der dritten Formel doppelt so gross, als in der ersten und zweiten, weil bei dieser dritten Formel 2 At. Sauerstoff in dem Kali vorausgesetzt werden, während diese Salzbasis nach den Voraussetzungen, auf welche sich die erste und zweite Formel gründet, nur 1 Atom Sauerstoff enthält. Es ist aber klar, dass die Totalmenge der Sauerstoffatome in

*) Dieses Salz ist das gewöhnliche neutrale schwefelsaure Kali, das nur in dieser besondern Voraussetzung ein doppelt-saures genannt wird, indem in 1 Atom Kali 2 At. Sauerstoff statt eines Atoms, wie bei den beiden vorhergehenden Voraussetzungen, angenommen werden, mithin ein doppeltes Schwefelsäure-Atom erfordert wird, weil das Atom dieser Säure nicht 6, sondern, wie in den vorhergehenden Voraussetzungen, 3 At. Sauerstoff enthält.

in einer solchen Formel bloß von derjenigen Anzahl von Sauerstoffatomen abhängt, welche der Sauerstoffverbindung beigelegt wird, die die geringste Menge Sauerstoff enthält, von deren Sauerstoff also die Sauerstoffmengen der übrigen Sauerstoffverbindungen Multipla sind. Es ist namentlich in dem angeführten Beispiel in Beziehung auf diese Totalmenge der Sauerstoffatome ganz gleichgültig, ob man in 1 At. Alaunerde 1 oder 3 At. Sauerstoff voraussetzt.

Da die Alaunerde 3mal so viel Sauerstoff enthält, als das Kali, so bekommt man (wenn in 1 At. Kali, 1 At. Sauerstoff vorausgesetzt wird) in dem ersteren Fall 3 At. Alaunerde, welche 3 Atome zusammen mit 3 At. Schwefelsäure verbunden sind, so dass auf 1 At. Alaunerde nur 1 At. Schwefelsäure kommt; in dem letzteren Fall aber nur 1 At. Alaunerde, das nun aber für sich allein mit 3 At. Schwefelsäure verbunden ist (weil die Schwefelsäure 3mal so viel Sauerstoff enthalten muss, als die Alaunerde); ersterer Fall wird durch $3\text{Al}\ddot{\text{S}}$ d. h. $3\text{Al} + 3\ddot{\text{S}}$, letzterer durch $\ddot{\text{A}}\ddot{\text{S}}^3$ d. h. $\ddot{\text{A}} + 3\ddot{\text{S}}$ bezeichnet. (Statt A setzt man $\ddot{\text{A}}$, sofern man in 1 At. Alaunerde 2 At. Aluminium voraussetzt). — Es wird kaum nöthig seyn, zu erinnern, dass noch eine Menge anderer Voraussetzungen in Beziehung auf die relative Anzahl von Sauerstoffatomen in den verschiedenen Sauerstoffverbindungen, aus welchen der Alaun besteht, gemacht werden könnten, die zu eben so vielen neuen Formeln führen würden, aus welchen sich die procentische Zusammensetzung des Alauns gleich gut würde berechnen lassen.

Der gewöhnliche *Feldspath* ist eine Verbindung von Kali, Alaunerde und Kieselsäure, deren relative Mengen so beschaffen sind, dass wenn der Sauerstoff des Kalis = 1 gesetzt wird, der Sauerstoff der Alaunerde = 3, der der Kieselsäure = 12 ist. Es findet also hier ganz dasselbe Verhalten statt, wie bei dem wasserfreien Alaun, wenn man

Kieselsäure statt Schwefelsäure setzt. Bei der Bezeichnung der chemischen Zusammensetzung des Feldspaths kann man wieder von verschiedenen Voraussetzungen ausgehen. Die einfachste, die wir immer zu Grunde legen werden, ist die, dass die Kieselsäure unter das Kali und die Alaunerde gleich vertheilt sey, d. h. dass in dem kieselsauren Kali der Sauerstoff der Säure dasselbe Vielfache von dem Sauerstoff der Basis sey, wie in der kieselsauren Alaunerde. Da nun der Sauerstoff der Alaunerde das 3fache ist von dem des Kalis, so muss die Alaunerde mit so viel Kieselsäure verbunden seyn, dass der Sauerstoff dieser Säure das 3fache ist von dem Sauerstoff der mit dem Kali verbundenen Kieselsäure, d. h. von den 12 Theilen Sauerstoff der Kieselsäure gehen auf die Alaunerde 9, auf das Kali 3. Enthält nun die Kieselsäure auf 1 Atom Radical 1 At. Sauerstoff, so besteht der Feldspath aus 1 At. Kali, 3 At. Alaunerde und 12 At. Kieselsäure, d. h. aus 1 At. dreifach kieselsaurem Kali + 3 At. dreifach kieselsaurer Alaunerde, und sein chemisches Zeichen ist: $\text{K}\ddot{\text{S}}\text{i}^3 + 3 \text{Al}\ddot{\text{S}}\text{i}^3$. Nimmt man dagegen an, dass, so wie die Schwefelsäure $\text{S} + 3 \text{O}$ ist, auch die Kieselsäure $\text{Si} + 3 \text{O}$ sey, so erhält man für den Feldspath dieselben chemischen Zeichen, wie für den Alaun, wenn man nur das Zeichen für das Wasser weglässt, nemlich:

- 1) $\text{K}\ddot{\text{S}}\text{i} + 3 \text{Al}\ddot{\text{S}}\text{i}$ (wenn Kali = $\text{K} + \text{O}$, Alaunerde = $\text{Al} + \text{O}$)
- 2) $\text{K}\ddot{\text{S}}\text{i} + \text{Al}\ddot{\text{S}}\text{i}^3$ (wenn Kali = $\text{K} + \text{O}$, Alaunerde = $2 \text{Al} + 3 \text{O}$)
- 3) $\text{K}\ddot{\text{S}}\text{i}^2 + 2 \text{Al}\ddot{\text{S}}\text{i}^3$ (wenn Kali = $\text{K} + 2 \text{O}$, Alaunerde = $\text{Al} + 3 \text{O}$)

Die angeführten Beispiele werden hinreichen, zu zeigen, wie mit Aenderung der Voraussetzungen hinsichtlich der relativen Anzahl der Atome in den Verbindungen erster Ordnung, die chemischen Zeichen geändert werden müssen; zugleich sieht man aber auch, wie leicht durch solche Zeichen der Anfänger verwirrt werden kann, wenn sie sich nicht

auf ganz bestimmte, einfache, und keiner Aenderung unterworfenen Voraussetzungen gründen.

Weit einfacher und keiner Art von Missverständnissen ausgesetzt sind diejenigen Zeichen, welche Berzelius für die in dem Mineralreich vorkommenden Verbindungen der Kieselsäure mit Alkalien, Erden und einigen Metalloxyden gebraucht und zum Unterschied von den vorhin erwähnten *chemischen Zeichen*, *mineralogische Zeichen* nennt. Die Grundzeichen bedeuten hier nicht die Elemente, sondern die Oxyde derselben, und sie werden, um eine Verwechslung mit den chemischen Zeichen zu vermeiden, mit *Cursivschrift* geschrieben. So ist *K*=Kali, *N*=Natron, *L*=Lithon, *B*=Baryt, *Sr*=Strontian, *C*=Kalk, *M*=Bittererde, *A*=Thonerde, *G*=Beryllerde (Glycinerde), *Y*=Yttererde, *Zr*=Zirconerde, *T*=Thorerde, *Zn*=Zinkoxyd, *Ce*=Ceroxyd, *ce*=Ceroxydul, *Mn*=Manganoxyd, *mn*=Manganoxydul, *F*=Eisenoxyd, *f*=Eisenoxydul, *S*=Kieselsäure u. s. f. Durch diese mineralogischen Formeln soll bloß die relative Menge des Sauerstoffs in den verschiedenen Oxyden angegeben, und zugleich die Oxyde selbst in derjenigen Verbindung aufgestellt werden, welche man für die wahrscheinlichste hält. Die relative Anzahl der Atome des Radicals und des Sauerstoffs in den Oxyden selbst wird nicht angedeutet und überhaupt nicht berücksichtigt. Aus einer solchen Formel lässt sich dann unmittelbar die procentische Zusammensetzung einer Verbindung berechnen und die Bezeichnung kann nur insofern etwas verschieden ausfallen, als hinsichtlich des Sauerstoffgehalts der Oxyde Unsicherheiten statt finden können, die darinn ihren Grund haben, dass man dem Resultat dieser oder jener Analyse ein größeres Zutrauen schenkt. *KS* z. B. bedeutet kieselsaures Kali, in welchem Säure und Basis gleiche Sauerstoffmengen

enthalten. $KS + AS$ ist eine Verbindung von kieselsaurem Kali und kieselsaurer Alaunerde, in welcher Kali und Alaunerde gleiche Sauerstoffmengen enthalten. Die mit Kali sowohl, als die mit Alaunerde verbundene Kieselsäure enthält eben so viel Sauerstoff, als das Kali und die Alaunerde, aber da die Kieselsäure sowohl in KS als in AS vorkommt, so ist der Sauerstoff der *ganzen* Menge der Kieselsäure doppelt so gross als der Sauerstoff des Kalis allein, oder der Alaunerde allein. Die Sauerstoffmengen des Kalis, der Alaunerde, der Kieselsäure werden sich daher verhalten $= 1 : 1 : 2$ und hieraus wird man die procentische Zusammensetzung dieser Verbindung berechnen.

KS^2 bedeutet kieselsaures Kali, in welchem der Sauerstoff der Säure das 3fache ist von dem der Basis; in A^2S ist der Sauerstoff der Alaunerde das Doppelte von dem der Kieselsäure; $3A^2S$ bedeutet: die Verbindung A^2S dreimal genommen. Das Wasser wird durch Aq bezeichnet. — Wir wollen einige solcher Formeln zergliedern:

1) $CS^2 + FS + 2AS$.

In dieser Formel kommt C (Kalk) nur einmal und zwar einfach vor und ohne oben mit einer Zahl versehen zu seyn, welche andeuten würde, dass der Sauerstoff von C ein Multiplum des Sauerstoffs ist, welchen der mit C verbundene oxydirte Körper enthält, wir werden also den Sauerstoff von $C=1$ setzen. Eben so kommt F (Eisenoxyd) nur einmal und ebenfalls einfach vor; der Sauerstoff des Eisenoxyds ist daher dem des Kalks gleich und $= 1$. A (Alaunerde) kommt ebenfalls nur einmal, aber nicht einfach vor, denn die Verbindung von AS ist doppelt genommen, mithin enthält die Alaunerde doppelt so viel Sauerstoff als der Kalk und das Eisenoxyd, und der Sauerstoff der Alaunerde ist daher $= 2$. Die Kieselsäure kommt in CS^2 , in $2AS$ und in FS vor; aber der Sauerstoff der Kieselsäure ist in CS^2 das Doppelte von dem Sauerstoff des

Kalks, mithin = 2, in 2 *AS* doppelt genommen, mithin wieder = 2, in *FS* einfach genommen, mithin = 1. Der Sauerstoff der ganzen Menge der Kieselsäure ist mithin = 5. Man hat also Sauerstoff des Kalks = 1

— des Eisenoxyds = 1

— der Alaunerde = 2

— der Kieselsäure = 5, berechnet

hieraus die relativen Mengen dieser Oxyde, und reducirt die gefundenen Zahlen auf 100, um die Zusammensetzung des Fossils in Procenten auszudrücken.

100 Theile Kalk enthalten	28.09 Sauerstoff
100 — Eisenoxyd —	30.66 —
100 — Alaunerde —	46.70 —
100 — Kieselsäure —	51.72 —

$$100 : 28.09 = x \quad \left. \begin{array}{l} \text{relative Menge des Kalks} \\ \text{Kalk} \end{array} \right\} : 1$$

$$\left. \begin{array}{l} \text{mithin } x \\ \text{Kalk} \end{array} \right\} = 3.56$$

$$100 : 30.66 = x \quad \left. \begin{array}{l} \text{relative Menge des Eisenoxyds} \\ \text{Eisenoxyd} \end{array} \right\} : 1$$

$$\left. \begin{array}{l} \text{mithin } x \\ \text{Eisenoxyd} \end{array} \right\} = 3.26$$

$$100 : 46.7 = x \quad \left. \begin{array}{l} \text{relative Menge der Alaunerde} \\ \text{Alaunerde} \end{array} \right\} : 2$$

$$\left. \begin{array}{l} \text{mithin } x \\ \text{Alaunerde} \end{array} \right\} = 4.28$$

$$100 : 51.72 = x \quad \left. \begin{array}{l} \text{relative Menge der Kieselsäure} \\ \text{Kieselsäure} \end{array} \right\} : 5$$

$$\left. \begin{array}{l} \text{mithin } x \\ \text{Kieselsäure} \end{array} \right\} = 9.67$$

$$3.56 + 3.26 + 4.28 + 9.67 = 20.77$$

$$\begin{array}{r}
 20.77 : 3.56 \\
 3.26 \\
 4.28 \\
 9.67
 \end{array}
 \left. \vphantom{\begin{array}{r} 20.77 \\ 3.26 \\ 4.28 \\ 9.67 \end{array}} \right\} = 100 : \begin{array}{l} \text{Menge des Kalks} \\ \text{--- Eisenoxyds} \\ \text{--- Alaunerde} \\ \text{--- Kieselsäure} \end{array}$$

So ergibt sich aus obiger Formel folgende Zusammensetzung in Procenten:

Kieselsäure	—	46.56
Alaunerde	—	20.60
Kalk	—	17.14
Eisenoxyd	—	15.70
		100.00

2) $KS^3 + 3AS^3$ (Formel für den Kalifeldspath.)

In dieser Formel kommt *K* (Kali) nur einmal, einfach, und ohne mit einer Zahl nach oben versehen zu seyn, vor. Der Sauerstoff des Kalis wird also = 1 gesetzt. In AS^3 ist der Sauerstoff der Alaunerde ebenfalls = 1: da aber AS^3 dreimal genommen ist, so ist der Sauerstoff dieser Erde = 3. Die Kieselsäure kommt zweimal, sowohl in KS^3 als in $3AS^3$ vor. In KS^3 ist ihr Sauerstoff das 3 fache von dem des Kalis, also = 3, in $3AS^3$ ist er ebenfalls das 3fache von dem der Alaunerde, also = 9, zusammen also = $3 + 9 = 12$.

Die Sauerstoffmengen des Kalis, der Alaunerde und der Kieselsäure verhalten sich daher = 1 : 3 : 12, und hieraus wird die relative Menge dieser einzelnen Oxyde berechnet.

3) $KS^6 + 8CS^3 + 16Aq$. (Apophyllit).

In dieser Formel kommt *K* nur einmal und einfach u. s. w. vor, der Sauerstoff des Kalis ist daher = 1. *C* (Kalk) kommt ebenfalls nur einmal, aber mit 8 multiplicirt vor; der Sauerstoff des Kalks ist daher = 8. Der Sauerstoff der Kieselsäure ist = 6 (vermöge KS^6), und = 3×8 (vermöge $8CS^3$), im Ganzen also = $6 + 24 = 30$. Der Sauerstoff des Wassers ist = 16.

Die Sauerstoffmengen des Kalis, des Kalks, der Kieselsäure und des Wassers verhalten sich mithin = 1 : 8 : 30 : 16, wornach die procentische Zusammensetzung sich berechnen lässt.

Soll umgekehrt aus den durch die Analyse gefundenen relativen Mengen der Oxyde eine Formel berechnet werden, so berechnet man die Sauerstoffmengen aller in der Verbindung vorkommenden Oxyde, von denen man annimmt, dass sie für dieselbe wesentlich seyen, *) setzt den Sauerstoff desjenigen Oxyds, welches die geringste Menge davon enthält, = 1, und untersucht, wie vielmal die Sauerstoffmengen der übrigen Oxyde diese geringste Sauerstoffmenge enthalten. Man vertheilt hierauf das elektronegative Oxyd, d. h. die Säure, welche in den allermeisten Fällen Kieselsäure ist, unter die elektropositiven Oxyde.

Eine so berechnete Formel kann nun allerdings aus zweierlei Gründen verschieden ausfallen. 1) Weil theils die der Analyse unterworfenen Mineralien selten vollkommen rein sind, sondern häufig fremde Beimengungen enthalten, die übrigens dieselben Bestandtheile, wie das reine Mineral selbst, liefern können, theils die Analysen keiner ganz vollkommenen Genauigkeit fähig sind, so dass aus diesen beiden Gründen die Sauerstoffmengen der Oxyde nie vollkommen genau Multipla nach ganzen Zahlen von der Sauerstoffmenge desjenigen Oxyds sind, welches die geringste Menge von Sauerstoff enthält, und es daher in manchen Fällen der Willkühr überlassen bleibt, ob diese Menge vermehrt oder vermindert werden soll, so dass ein höheres oder niederes Multiplum heraus kommt. 2) Weil der Sauerstoff der Säure,

*) Substanzen, die in ganz kleiner Menge vorkommen, die theils als mechanisch beigemengt, theils als färbende Stoffe, wie sehr kleine Mengen von Eisen-, Mangan-, Chrom-Oxyd u. s. f. zu betrachten sind, werden nicht beachtet.

und mithin die Säure selbst auf eine verschiedene Weise unter die basischen Oxyde vertheilt werden kann.

Der Beryll z. B. ist so zusammengesetzt, dass, wenn man den Sauerstoff der Beryllerde, welche die geringste Menge Sauerstoff enthält, = 1 setzt, der Sauerstoff der Alaunerde nahe = 2, und der der Kieselsäure nahe = 8 oder = 9 ist; letztere Annahme stimmt jedoch mit den Resultaten der Analyse besser überein. Nimmt man mit Berzelius die Zahl 8 an, so kann man 4 von diesen der Beryllerde geben, welche 1 Portion Sauerstoff enthält, und es bleiben dann 4 für die 2 Sauerstoffportionen der Alaunerde, deren jede also 2 Sauerstoffportionen von der Kieselsäure bekommt. Die Formel für den Beryll wird dann $GS^4 + 2AS^2$. Nimmt man dagegen an, dass die mit der Alaunerde verbundene Kieselsäure dreimal den Sauerstoff der Alaunerde enthalte, so bleiben für die Beryllerde nur 2 Sauerstoffportionen der Kieselsäure, d. h. so viel Kieselsäure, dass ihr Sauerstoffgehalt das Doppelte von dem der Beryllerde wird, und die Formel für den Beryll wird dann $GS^2 + 2AS^3$. — Es ist klar, dass wenn diese beiden Formeln berechnet werden, durchaus das gleiche procentische Resultat für die Zusammensetzung des Berylls erhalten werden muss, und in dieser Beziehung ist also diese verschiedene Vertheilung der Kieselsäure unter die Basen ohne allen Einfluss. Nimmt man dagegen mit L. Gmelin für den Sauerstoff der Kieselsäure die Zahl 9 an, so ist die einfachste Formel, die aufgestellt werden kann, folgende:

$GS^3 + 2AS^3$. Die Formeln: $GS^5 + 2AS^2$, $GS + 2AS^4$, $GS^7 + 2AS$ würden übrigens (so unpassend es auch wäre, die Kieselsäure unter zwei so ähnliche Basen, wie Alaunerde und Beryllerde, nach einem so verschiedenen Maassstab zu vertheilen) bei der Berechnung dasselbe procentische Resultat geben.

Bei dieser Austheilung des elektronegativen Oxyds (in den häufigsten Fällen der Kieselsäure) unter die elektropo-

sitiven Oxyde (Basen), geht man von dem Grundsatz aus, dass da, wo eine *ungleiche* Austheilung geboten ist, der stärksten Basis auch die grössere Säuremenge zugetheilt wird, weil man annimmt, dass die stärkste Basis auch die grösste Menge von Säure zu neutralisiren vermöge. In dem vorhin angeführten Beispiel: $CS^2 + FS + 2 AS$ hat man daher dem Kalk, als der stärksten Salzbasis, und nicht dem Eisenoxyd, die zwei Kieselsäurepartikeln zugetheilt.

Ueber die Bezeichnung der Atomgewichte organischer Verbindungen.

Wenn wir die relativen Gewichte der Atome aller Elemente als bekannt voraussetzen und es sich nun davon handelt, die atomistische Zusammensetzung irgend einer, aus mehr als zwei Elementen bestehenden, Verbindung zu bezeichnen, deren procentische Zusammensetzung bekannt ist, so wird man, insofern blos jedes einzelne Element, der Zahl seiner Atome nach, mit welcher es in die Verbindung eingeht, in dieser letztern aufgeführt werden soll, sofern man also diese Verbindung als eine Dreieinigkeith, wenn sie aus 3, oder als eine Viereinigkeith, wenn sie aus 4 Elementen zusammengesetzt ist, u. s. f., betrachtet, und gar keine theoretischen Betrachtungen darüber anstellt, ob nicht etwa die Verbindung als aus andern Verbindungen zusammengesetzt angesehen werden könne, ob nicht z. B., wenn die Verbindung aus 3 Elementen a, b, c besteht, sie als eine Verbindung des Elements a mit der Verbindung b + c, oder als eine Verbindung der Verbindung $(a + \frac{1}{2} b)$ mit der Verbindung $(c + \frac{1}{2} b)$ u. s. f. zu betrachten seyn möchte, auf folgende Weise verfahren.

Mit der bekannten procentischen Zusammensetzung der Verbindung ist die relative Menge der einzelnen in der Verbindung auftretenden Elemente gegeben. Man setzt nun das so gefundene relative Gewicht irgend eines Elementes dem

Die Zahl für den Schwefel ist daher = 4, die für das Kalium = 9.7, wenn die Zahl für den Sauerstoff = 8 gesetzt wird. Erstere ist aber nur der vierte Theil von dem Gewicht eines Atoms Schwefels, welches = 16 ist, und letztere nahe ebenfalls nur der vierte Theil des Gewichts eines Atoms Kalium, welches = 39.2 ist. Wir müssen daher, um keine Theile von Atomen zu erhalten, alle Zahlen mit 4 multipliciren, und erhalten dann $4 \times 8 = 32$, d. h. 4 Atome Sauerstoff, $4 \times 4 = 16$, d. h. 1 Atom Schwefel, $4 \times 9.7 = 38.8$ (nahe = 39.2), d. h. 1 Atom Kalium. Das Gewicht eines Atoms neutralen schwefelsauren Kalis ist daher = dem Gewicht von 4 At. Sauerstoff + 1 At. Schwefel + 1 At. Kalium = $32 + 16 + 39.2 = 87.2$ und wird durch $K + S + 4O$ oder durch KSO^+ bezeichnet.

2) Der krystallisirte Alaun besteht aus den 5 Elementen, Kalium, Aluminium, Schwefel, Sauerstoff und Wasserstoff und enthält in 100 Theilen 8.27 Kalium, 5.70 Aluminium, 13.50 Schwefel, 67.47 Sauerstoff, 5.06 Wasserstoff. Setzt man nun das Gewicht irgend eines dieser 5 Elemente, z. B. das des Wasserstoffs, dem Atomgewicht desselben gleich, also = 1, so findet man die Gewichte der übrigen Elemente mittelst folgender Gleichungen:

$$\begin{array}{r} 5.06 : 1 = 8.27 \\ \quad \quad \quad 5.70 \\ \quad \quad \quad 13.50 \\ \quad \quad \quad 67.47 \end{array} \left. \begin{array}{l} \\ \\ \\ \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{: Gewicht des Kaliums} \\ \text{Aluminiums} \\ \text{Schwefels} \\ \text{Sauerstoffs} \end{array}$$

Die Gewichte des Kaliums, Aluminiums, Schwefels, Sauerstoffs sind daher, verglichen mit dem = 1 gesetzten Gewicht des Wasserstoffs, beziehungsweise 1.634, 1.126, 2.670, 13.334. — Wir sehen hieraus sogleich, dass es nicht angeht, das Gewicht des Wasserstoffs dem Gewicht eines *einzigen* Atoms Wasserstoff gleich zu setzen, da die Gewichte, welche man unter dieser Voraussetzung für das Kalium, Aluminium und den Schwefel findet, viel kleiner sind, als

die Gewichte eines Atoms dieser Elemente. So haben wir für das Gewicht des Kaliums die Zahl 1.634 gefunden, während das Gewicht eines Atoms Kalium 39.2 ist. Suchen wir nun die Zahl, mit welcher man 1.634 multipliciren muss, um als Produkt die Zahl 39.2 (oder doch eine dieser Zahl sehr nahe gleiche) zu erhalten, so finden wir 24, denn 24×1.634 ist = 39.22. Wir müssen daher die = 1 gesetzte Zahl des Wasserstoffs 24mal, d. h. 24 Atome Wasserstoff nehmen, nun aber auch die für alle übrigen Elemente gefundenen Zahlen mit 24 multipliciren. So finden wir

für das Kalium : $24 \times 1.634 = 39.22 = 1$ At. Kalium
 für das Aluminium : $24 \times 1.126 = 27.02 = 3$ At. Aluminium
 für den Schwefel : $24 \times 2.670 = 64.08 = 4$ At. Schwefel
 für den Sauerstoff : $24 \times 13.334 = 320.02 = 40$ At. Sauerstoff.

Das Gewicht eines Atoms krystallisirten Alauns ist daher = dem Gewicht von 1 At. Kalium + 3 At. Aluminium + 4 At. Schwefel + 40 At. Sauerstoff + 24 At. Wasserstoff = $39.2 + 27 + 64 + 320 + 24 = 474.2$, und sein Zeichen ist $K + 3Al + 4S + 40O + 24H$ oder $KAl_3S_4O^{+}H^{2+}$.

3) Der Alkohol besteht in 100 Th. aus 52.37 Kohlenstoff, 13.31 Wasserstoff und 34.61 Sauerstoff. Setzen wir das Gewicht des Wasserstoffs z. B., dem Atomgewicht des Wasserstoffs gleich, also = 1, so finden wir das Gewicht des Kohlenstoffs durch die Gleichung:

$13.31 : 1 = 52.37 : x = 3.93$ oder sehr nahe = 4. Ebenso finden wir das Gewicht des Sauerstoffs durch die Gleichung:

$13.31 : 1 = 34.61 : x = 2.6$. — Das Gewicht des Kohlenstoffs sowohl als das des Sauerstoffs ist kleiner als das Atomgewicht dieser Elemente, woraus sich ergibt, dass der Alkohol nicht ein, sondern mehrere Atome Wasserstoff enthalten müsse. Das Gewicht des Kohlenstoffs verhält sich zu dem Atomgewicht des Kohlenstoffs (6) nahe = 2 : 3; multiplicirt man daher jenes Gewicht mit $\frac{3}{2}$, so wird das Gewicht des Kohlenstoffs dem Atomgewicht des Kohlenstoffs

nahe gleich. Dann müssen aber auch die Gewichte des Wasserstoffs und des Sauerstoffs mit $\frac{3}{2}$ multiplicirt werden und ersteres wird $= 1\frac{1}{2}$, letzteres $= \frac{3}{2}(2.6)$, nahe $= 4$. Weil man aber auf diese Weise $1\frac{1}{2}$ At. Wasserstoff und $\frac{1}{2}$ At. Sauerstoff erhalten würde, so multiplicirt man alle Zahlen mit 3 anstatt mit $\frac{3}{2}$, und erhält nun für den Wasserstoff 3 Atome, für den Kohlenstoff 3 (3.93) $= 11.79$ nahe $= 12$, d. h. 2 Atome, für den Sauerstoff 3 (2.6) $= 7.8$ nahe $= 8$, d. h. 1 Atom. — Der Alkohol besteht daher aus 1 At. Sauerstoff $= 8$, 2 At. Kohlenstoff $= 12$, und 3 At. Wasserstoff $= 3$, und 1 Atom Alkohol wiegt $8 + 12 + 3 = 23$. Sein Zeichen ist $O + 2C + 3H$ oder OC^2H^3 , oder C^2H^3O .

Da das Atomgewicht des Wasserstoffs in Beziehung auf das Atomgewicht des Sauerstoffs sowohl als des Kohlenstoffs nur halb so gross wird, wenn man in dem Wasser 2 At. Wasserstoff auf 1 At. Sauerstoff annimmt, als wenn, wie bei obiger Berechnung, eine gleiche Anzahl von Atomen beider Elemente vorausgesetzt wird, so besteht (wenn das Wasser $= O + 2H$) der Alkohol aus 1 At. Sauerstoff, 2 At. Kohlenstoff und 6 At. Wasserstoff; sein Atomgewicht ist daher nach dieser Voraussetzung $= 16 + 24 + 6 = 46 = 2 \times 23$, und sein Zeichen wird: OC^2H^6 .

Berechnet man nun aus einer der Formeln: OC^2H^3 , OC^2H^6 , die, wie sich von selbst versteht, das gleiche Resultat geben müssen, die procentische Zusammensetzung des Alkohols, so erhält man Wasserstoff 13.04, Kohlenstoff 52.18, Sauerstoff 34.78; ein Resultat, welches mit dem durch die Analyse des Alkohols gefundenen sehr nahe übereinstimmt und den Beweis liefert, dass die Zusammensetzung des Alkohols wirklich durch eine so einfache Formel, in welcher die Zahlen, die die relative Menge der einzelnen Atome angeben, in einem sehr einfachen Verhältniss stehen, repräsentirt werden kann, indem wir zu der Voraussetzung berechtigt sind, dass die unbedeutende Nichtübereinstimmung des empirischen und theoretischen Resultats blos in den bei Analysen nie ganz zu vermeidenden Fehlern be-

gründet sey. Wollte man eine ganz vollkommene Uebereinstimmung des empirischen Resultats mit der Formel herstellen, so könnte dieses nicht anders geschehen, als wenn man die Zahlen, welche die relative Anzahl der Atome angeben, *sehr gross* nehmen würde. Dadurch würde aber nicht blos eine solche Formel alles Interesse verlieren, sondern ihre Unrichtigkeit würde in vielen Fällen aus den Producten ersichtlich seyn, welche solche Verbindungen bei ihrer Zersetzung liefern. Ein Atom schwefelsaures Kali z. B. gibt bei seiner Zersetzung 1 At. Schwefelsäure, welche aus 1 At. Schwefel und 3 At. Sauerstoff, und 1 At. Kali, welches aus 1 A. Kalium und 1 At. Sauerstoff besteht: ein Atom schwefelsaures Kali muss daher KSO^+ seyn. In der That liesse sich eine vollkommene Uebereinstimmung einer einfachen Formel mit dem Resultat der Analyse nur dann als möglich denken, wenn die unvermeidlichen Fehler bei der Bestimmung der relativen Menge der Elemente in einer Verbindung, so wie diejenigen ebenfalls unvermeidlichen Fehler, welchen man bei der Bestimmung des relativen Gewichts der Atome ausgesetzt ist, einander gegenseitig aufheben würden.

Man kann sich solche Berechnungen erleichtern, wenn man die relative Menge der in eine Verbindung eingehenden Elemente mit dem Gewicht der Atome dieser Elemente vergleicht. In dem vorigen Beispiel sieht man sogleich, dass der Sauerstoff mit der geringsten Anzahl von Atomen in die Zusammensetzung des Alkohols eingeht, denn die relative Zahl des Sauerstoffs ist = 34.78, die des Wasserstoffs = 13.04, die des Kohlenstoffs = 52.18;

8	}	ist aber in 34.78 nur etwas
Atomgewicht des Sauerstoffs		
über 4mal, dagegen	}	in 13.04
1		
Atomgewicht des Wasserstoffs		
mehr als 13 mal, und	}	in 52.18
6		
Atomgewicht des Kohlenstoffs		

mehr als 8mal enthalten. Man setzt daher sogleich die procentische Zahl des Sauerstoffs (34.78) dem Atomgewicht des Sauerstoffs (8) gleich, und findet so unmittelbar die Anzahl der Atome der übrigen Elemente.

4) Die Bestimmung des Atongewichtes einer aus Sauerstoff, Wasserstoff und Kohlenstoff bestehenden organischen Säure ist mit noch weniger Umständen verbunden. Man vergleicht den Sauerstoff derselben mit dem Sauerstoff einer, ein Atom Sauerstoff enthaltenden Basis, mit welcher sie ein neutrales Salz bildet: die Zahl, welche anzeigt, das Wievielfache der Sauerstoff der Säure von dem Sauerstoff dieser Basis ist, gibt zugleich die Anzahl der Sauerstoffatome in einem Atom der Säure an, und hiernach wird dann sehr leicht die Anzahl der Kohlenstoff- und Wasserstoff-Atome berechnet. — Die Ameisensäure z. B., deren Sauerstoff das 3fache ist von dem Sauerstoff der Basen, mit welchen sie neutrale Salze bildet, enthält 3 Atome Sauerstoff. Sie besteht nach Berzelius aus 32.97 Kohlenstoff, 2.81 Wasserstoff und 64.22 Sauerstoff. Man setzt daher letztere Zahl = 3 At. Sauerstoff = 24 und bestimmt dann die Anzahl der Atome des Kohlenstoffs und Wasserstoffs durch folgende Gleichung:

$$64.22 : 32.97 \left. \vphantom{64.22} \right\} = 24 : x. \text{ Hieraus erhält man für den Koh-}$$

$$2.81 \left. \vphantom{2.81} \right\}$$

lenstoff die Zahl 12.3 nahe = 2 Atomen Kohlenstoff, und für den Wasserstoff die Zahl 1.05, nahe = 1 At. Wasserstoff. Die Ameisensäure besteht daher aus 1 At. Wasserstoff, 2 At. Kohlenstoff und 3 At. Sauerstoff und ihr Zeichen ist HC^2O^3 , oder in der Voraussetzung, welche das Atom des Wasserstoffs in Beziehung auf das Atom des Sauerstoffs und Kohlenstoffs nur halb so gross annimmt: $\text{H}^2\text{C}^2\text{O}^3$.

Die Nothwendigkeit, die Anzahl der Sauerstoffatome in einer organischen Säure auf die angeführte Weise zu bestimmen, folgt aus der Annahme, dass ein neutrales Salz aus 1 Atom Säure und 1 Atom Basis bestehe. Da nun die Basis

1 Atom Sauerstoff enthält, so muss 1 Atom Säure so viele Sauerstoffatome enthalten, als die Zahl besagt, welche angibt, das Wievielfache der Sauerstoff der die Basis neutralisirenden Säure von dem Sauerstoff dieser Basis ist. Daher kommt es denn auch, dass man bei Berücksichtigung dieses Umstandes bisweilen eine solche relative Anzahl von Atomen der einzelnen Elemente in Einem Atom Säure erhält, welche nicht das möglichst einfache Verhältniss ganzer Zahlen darstellt. Von der Citronensäure z. B. nimmt man an, dass 1 Atom derselben aus 4 At. Kohlenstoff, 2 At. Wasserstoff und 4 At. Sauerstoff bestehe, weil in den neutralen citronensauren Salzen der Sauerstoff der Citronensäure das 4fache von dem der Basis ist. Die einfachere Annahme, dass 1 Atom dieser Säure aus 2 At. Kohlenstoff, 1 At. Wasserstoff und 2 At. Sauerstoff bestehe, ist daher wegen der genannten Rücksicht unstatthaft, weil in diesem Fall ein *neutrales* citronensaures Salz aus 2 At. Citronensäure und 1 At. Basis bestehen würde.

Die angeführte Bezeichnungsart der Zusammensetzung der aus mehr als 2 Elementen bestehenden Verbindungen stellt das nackte Resultat der Analysen dar, insofern sie bloß die Anzahl der Atome eines jeden einzelnen Elements angibt, ohne eine Andeutung darüber zu geben, ob nicht etwa die einzelnen Elemente zunächst zu binären Zusammensetzungen verbunden anzunehmen seyn möchten, so dass erst diese, durch ihre Vereinigung, die aus mehr als zwei Elementen bestehende Verbindung bilden würden. Man kann daher diese Bezeichnungsart der Zusammensetzung von Verbindungen, mit Berzelius, die *empirische* nennen; sie kann bloß desswegen verschieden ausfallen, 1) insofern man bei der Bestimmung des Atomgewichts der Elemente von verschiedenen Voraussetzungen ausgeht, ob z. B. das Wasser 2 oder 1 At. Wasserstoff auf 1 At. Sauerstoff enthalte: die erste Voraussetzung gibt für den Alkohol z. B. die Formel H^6C^2O , die zweite die Formel H^3C^2O ; 2) insofern man auf die

die Neutralität einer Verbindung Rücksicht nimmt, und die Anzahl von Sauerstoffatomen in einem Atom einer Säure, wie so eben gezeigt wurde, nach der Zahl bestimmt, welche angibt, das Wievielfache der Sauerstoff der Säure von dem Sauerstoff der Basis ist, welche die Säure neutralisirt. Durch Berücksichtigung dieses Umstandes wird jedoch blos die absolute Anzahl der Atome der einzelnen Elemente eine verschiedene, ihre relative Anzahl bleibt dieselbe.

Was nun die unorganischen Verbindungen betrifft, so hält man sich allgemein zu der Annahme berechtigt, dass sie durchaus binäre seyen und sich in solche spalten lassen, wenn sie auch aus noch so vielen Elementen zusammengesetzt sind. Man hält es z. B. für ausgemacht, dass das schwefelsaure Kali aus Schwefelsäure und Kali, der krystallisirte Alaun zunächst aus Wasser und wasserfreiem Alaun, der letztere aus schwefelsaurem Kali und schwefelsaurer Alaunerde u. s. f. bestehe. Man bezeichnet aus diesem Grunde die Zusammensetzung des schwefelsauren Kalis nicht durch die empirische Formel KSO^4 , sondern durch die rationelle $\text{K}\overset{\cdot\cdot}{\text{S}}$, die Zusammensetzung des krystallisirten Alauns nicht durch $\text{KAl}^3\text{S}^4\text{O}^{10}\text{H}^{24}$, sondern durch eine der S. 559. 560. 562. angeführten Formeln, und die Blausäure sollte man nicht durch HNC^2 , sondern durch $\text{H} + \text{NC}^2$ bezeichnen.

Wenn wir aber auch als entschieden sollten annehmen dürfen, dass die unorganischen Verbindungen aus lauter binären bestehen, so kann man doch sehr oft darüber in Zweifel seyn, aus welcher bestimmten binären Verbindung man die Verbindung selbst als unmittelbar zusammengesetzt zu betrachten habe, denn man hat in dieser Beziehung gewöhnlich zwischen mehreren Vorstellungsarten die Wahl. — Ich will dieses durch ein von Berzelius gewähltes Beispiel erläutern. Die empirische Formel für das selensaure Zinnoxidul ist SnSeO^4 . Insofern nun dieser Körper aus der unmittel-

baren Verbindung der Selensäure und des Zinnoxiduls hervorgeht, so wird man ihn durch die rationelle Formel $\text{Sn} + \text{Se}$ bezeichnen. Es lassen sich aber noch mehrere andere Vorstellungen über die Zusammensetzung dieses Körpers machen, die durch nicht weniger gültige Gründe unterstützt werden. Wenn wasserhaltige Selensäure mit metallischem Zinn digerirt wird, so entwickelt sich Wasserstoffgas und man erhält jenen Körper (selensaures Zinnoxidul). Hier hat sich also metallisches Zinn mit einem Körper verbunden, der nicht mehr Selensäure, sondern $\text{Se} + 4\text{O}$ ist, und aus der Verbindung dieses Körpers mit Wasserstoff (der wasserhaltigen Selensäure) wird dieser letztere durch Zinn ausgetrieben, so wie seinerseits das Zinn aus derselben Verbindung durch Zink gefällt wird. Man kann daher für die Zusammensetzung des selensauren Zinnoxiduls eben so gut die rationelle Formel $\text{Sn} + \text{Se}$ aufstellen: die wasserhaltige Selensäure würde dann $\text{H} + \text{Se}$ seyn, während sie nach der gewöhnlichen Voraussetzung $\text{H} + \text{S}$ ist. Eben so lassen sich ferner die rationellen Formeln: $\text{SnSe} + 4\text{O}$ (nach welcher das Salz das Oxyd eines zusammengesetzten Radicals seyn würde), oder $\text{Se} + \text{Sn}$, oder endlich $\text{Sn} + \text{Se}$, jede durch mehr oder weniger gewichtige Gründe unterstützt, aufstellen. — Schon vor längerer Zeit hat Dulong eine solche, von der gewöhnlichen abweichende, Ansicht über die Zusammensetzung der wasserhaltigen Sauerstoffsäuren aufgestellt, durch welche die Analogie zwischen diesen Säuren und den Wasserstoffsäuren hergestellt wird, indem man nemlich annimmt, dass der Wasserstoff des Wassers der Säure mit einem Radical verbunden sey, das aus der wasserfreien Säure und dem Sauerstoff des Wassers zusammengesetzt ist, so dass z. B. die wasserhaltige Schwefelsäure nicht $\text{H} + \text{S}$, sondern $\text{H} + \text{S}$, das schwefelsaure Kali nicht $\text{K} + \text{S}$, sondern $\text{K} + \text{S}$ seyn würde.

Wenn es nun aber schon bei den unorganischen Verbindungen oft äusserst schwierig ist, mit einiger Sicherheit zu be-

stimmen, aus welchen bestimmten Combinationen die Verbindung als zusammengesetzt zu betrachten sey, und wenn man schon bei diesen nicht selten im Zweifel ist, welcher Vorstellungsart der Vorzug vor andern möglichen Vorstellungsarten einzuräumen sey, so ist dieses noch in viel höherem Grade bei den *organischen* Verbindungen der Fall.

Es kann hier nicht der Ort seyn, die verschiedenen Gründe gegen einander abzuwägen, durch welche man sich bei jeder einzelnen organischen Verbindung bestimmen lassen kann, die eine oder die andere Combination der Elemente als diejenige zu betrachten, aus welcher die Verbindung selbst unmittelbar hervorgeht: ich begnüge mich an einigen Beispielen zu zeigen, welch grosser Spielraum hinsichtlich einer solchen Wahl eröffnet ist.

1) Die empirische Formel für den Alkohol ist H^3C^2O . Diese lässt sich in die rationelle Formel $H^2C^2 + HO$, oder, was dasselbe ist, in $2HC + \dot{H}$ verwandeln, d. h. der Alkohol kann als eine Verbindung von 2 At. ölbildendem Gas und 1 At. Wasser betrachtet werden. Die empirische Formel für den Alkohol lässt sich aber auch durch die Formel $H^6C^4O^2$ darstellen, indem man die Zahl der Atome aller Elemente mit 2 multiplicirt und so aus 1 Atom, ein Doppelatom Alkohol macht. Letztere Formel lässt sich in die rationelle Formel $H^6C^3 + C^1O^2$ verwandeln, welcher zufolge ein Doppelatom Alkohol aus 3 At. gewöhnlichem Kohlenwasserstoffgas (Sumpfluft) ($= 3 \times H^2C$) und 1 At. Kohlensäure bestehen würde. — Die empirische Formel für den Alkohol lässt sich ferner in die rationelle $H^3C^2 + O$ verwandeln, welcher zufolge der Alkohol das Oxyd eines zusammengesetzten brennbaren Radicals H^3C^2 seyn würde. — Endlich würde sich der Alkohol als eine Verbindung eines Oxyds des Wasserstoffs mit einem Oxyd des Kohlenstoffs betrachten lassen, und insofern der Sauerstoff auf eine beliebige Weise unter den Kohlenstoff und Wasserstoff vertheilt gedacht wer-

den kann, so würde sich eine beliebige Anzahl von Formeln aufstellen lassen, welche die Zusammensetzung des Alkohols aus solchen für sich nicht darstellbaren Oxyden repräsentirten: z. B. $H^3 \frac{1}{2} O + C^2 \frac{1}{2} O$ (oder $H^6 O + C^4 O$); $H^3 \frac{1}{3} O + C^2 \frac{2}{3} O$ (oder $H^9 O + C^6 O^2$) u. s. f. — Diese zuletzt genannte Vorstellungsart empfiehlt sich jedoch, insofern sie eine *reine Fiction* ist und sich nicht einmal ein Bestimmungsgrund auffinden lässt, sich für diese oder jene Vertheilung des Sauerstoffs unter die brennbaren Elemente zu entscheiden, unter allen am wenigsten.

2) Die empirische Formel für den Aether ist $H^5 C^4 O$. Diese lässt sich in die rationelle Formel $H^4 C^3 + HO$ oder, was dasselbe ist, in $4 HC + H$ verwandeln. Der Aether lässt sich daher, gerade wie der Alkohol, als eine Verbindung von ölbildendem Gas und Wasser betrachten; während aber der Alkohol aus 2 At. ölbildendem Gas und 1 At. Wasser besteht, so besteht dagegen der Aether aus 4 At. ölbildendem Gas und 1 At. Wasser. — Auch liesse sich der Aether durch $H^5 C^2 + C^2 O$ repräsentiren, d. h. als eine Verbindung von einem (freilich nicht dargestellten) Kohlenwasserstoff und von Kohlensäure betrachten u. s. f. Der Aether lässt sich ferner als $H^5 C^4 + O$, d. h. als das Oxyd des zusammengesetzten brennbaren Radicals $H^5 C^4$, welches wir = E setzen wollen, betrachten; seine Formel ist dann EO. Dieses Radical E ist von dem Radical des Alkohols verschieden, welches letztere $H^3 C^2$ ist. Nimmt man aber an, das der Alkohol dasselbe Radical, wie der Aether, enthalte, so ist der Aether ein wasserfreies Oxyd dieses Radicals und der Alkohol ein Hydrat dieses Oxyds. Die empirische Formel des Alkohols ist nemlich $H^3 C^2 O$ oder $H^6 C^4 O^2$. Die Zusammensetzung des Alkohols lässt sich daher durch $H^5 C^4 O + HO = EO + H$ repräsentiren.

3) Gewisse organische, aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehende, Verbindungen enthalten den Wasser-

stoff und Sauerstoff genau in dem Verhältniss, in welchem diese Elemente im Wasser verbunden sind. Einige betrachten daher alle derartige Verbindungen als bestehend aus einer gewissen Anzahl von Kohlenstoff- und von Wasseratomen, als *Hydrate des Kohlenstoffs*. Hieher gehören die Stärke, das Gummi, der Milchzucker, der Rohrzucker, der Traubenzucker, die Essigsäure, die Milchsäure, die Chinasäure. — Man könnte aber auch diejenigen Verbindungen solcher Art, welche eine grössere Menge von Wasser in Vergleichung mit der Menge des Kohlenstoffs enthalten als andere, als Hydrate dieser anderen Verbindungen betrachten; den Rohrzucker, der Traubenzucker, das Gummi z. B. als Hydrate des Stärkmehls.

4) Es gibt organische Verbindungen von einer solchen Zusammensetzung, dass die relative Menge des Kohlenstoffs und Wasserstoffs, oder des Kohlenstoffs und Sauerstoffs in beiden die gleiche ist, dass aber die eine Verbindung in dem ersteren Fall eine grössere Menge von Sauerstoff, in dem letzteren eine grössere Menge von Wasserstoff als die andere enthält. Man wird daher die erstere Verbindung im ersten Fall als ein Oxyd, im letzteren als ein Hydrür der andern Verbindung betrachten können. — So ist in der Schleimsäure und dem Stärkmehl die relative Menge des Kohlenstoffs und Wasserstoffs die gleiche; 1 Atom Schleimsäure enthält aber 16 At. Sauerstoff, während 1 At. Stärkmehl nur 10 At. Sauerstoff enthält; man kann daher die Schleimsäure als ein Oxyd des Stärkmehls, als eine Verbindung von 1 At. Stärkmehl mit 6 At. Sauerstoff betrachten, ungeachtet die Schleimsäure nicht durch Oxydation des Stärkmehls, wohl aber durch Oxydation des Milchzuckers und des Gummis, welche beide Substanzen dem Stärkmehl in Absicht auf Zusammensetzung sehr analog sind, hervorgebracht werden kann, wenn man Gummi oder Milchzucker mit Salpetersäure behandelt. — Ebenso würde sich der Mannazucker (Mannit)

als ein Hydrür des krystallisirten Milchzuckers betrachten lassen, insofern Milchzucker plus eine gewisse Menge von Wasserstoff, Mannit gibt.

5) In den zuletzt angeführten Beispielen ist das Radical, welches mit Sauerstoff das Oxyd, oder mit Wasserstoff das Hydrür bildet, für sich darstellbar; eine Spaltung der Verbindung in Radical und Sauerstoff, oder in Radical und Wasserstoff ist daher keine ganz willkührliche Operation, was sie in der That im Allgemeinen seyn würde, wenn dieses Radical für sich nicht darstellbar wäre, wo dann mit jeder organischen Verbindung beliebig viele Spaltungen in Radical und Sauerstoff oder in Radical und Wasserstoff oder in Radical und Kohlenstoff vorgenommen werden könnten. — Es gibt jedoch Fälle, in welchen eine solche Spaltung dringend angezeigt ist, ungeachtet das durch die Spaltung erhaltene Radical für sich noch nicht dargestellt werden konnte. Ein Beispiel eines solchen Falls liefert das S. 438, angeführte Bittermandelöl. Die empirische Formel für das blausäurefreie, reine Bittermandelöl ist $7C + 3H + O$ oder $14C + 6H + 2O$ (in der Voraussetzung, dass das Wasser $H + O$, die Kohlensäure $C + 2O$ ist). Es liegen aber die gewichtigsten Gründe vor, diese empirische Formel in die rationelle $(14C + 5H + 2O) + H$ zu verwandeln, zufolge welcher das Bittermandelöl aus einem Atom eines zusammengesetzten, für sich bis jetzt nicht dargestellten, Radicals (Benzoyl) und aus 1 At. Wasserstoff besteht, d. h. Benzoyl-Wasserstoff ist. Dadurch nemlich, dass von den 6 Atomen Wasserstoff, welche das Bittermandelöl enthält, eines gegen ein Atom verschiedener anderer Elemente ausgetauscht wird, entstehen neue Verbindungen, die aus Benzoyl und einem dieser anderen Elemente zusammengesetzt sind. Wird z. B. eines der 6 At. Wasserstoff des Bittermandelöls gegen 1 At. Sauerstoff vertauscht, so erhält man wasserfreie Benzoësäure, nemlich: $(14C + 5H + 2O) + O$, welche daher Benzoyl-

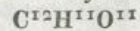
Sauerstoff ist; wird 1 At. Wasserstoff des Bittermandelöls gegen 1 At. Chlor, Brom, Jod, Schwefel oder Cyan vertauscht, so erhält man Chlor-, Brom-, Jod-, Schwefel-, Cyan-Benzoyl. Es lässt sich daher wenigstens mit eben so grosser Sicherheit behaupten, dass das Bittermandelöl Benzoylwasserstoff sey, als man behauptet, das schwefelsaure Kali bestehe aus Schwefelsäure und Kali, ungeachtet das Benzoyl noch nicht dargestellt worden ist, das Bittermandelöl daher aus Benzoyl und Wasserstoff nicht zusammengesetzt werden kann, während das schwefelsaure Kali aus Schwefelsäure und Kali wirklich zusammengesetzt werden kann.

Die bisher angeführten Beispiele waren von der Art, dass die relative Anzahl der Atome in einer organischen Verbindung durch *ziemlich kleine ganze Zahlen* ausgedrückt werden konnte. Dieses ist jedoch nicht immer der Fall; vielmehr lässt sich bei vielen organischen Verbindungen diese relative Anzahl von Atomen nur durch *grössere ganze Zahlen* ausdrücken, wenn man anders dem Resultat der Analyse keinen zu grossen Zwang anthun will. Je grösser aber diese Zahlen werden, desto gezwungener erscheint die Voraussetzung, dass die Zusammensetzung solcher Verbindungen von dem Gesetz des Mischungsgewichtes abhängig sey, denn es ist klar, dass die Zusammensetzung einer jeden noch so wenig bestimmt charakterisirten Verbindung, die sogar ein blosses Gemenge von unzähligen Verbindungen seyn dürfte, die mit einem Wort in gar keiner Abhängigkeit von dem Gesetz des Mischungsgewichtes steht, sehr genau durch Zahlen wird dargestellt werden können, welche Vielfache von den Atomgewichten der Elemente sind, sobald die Grösse der Zahlen, welche diese Multipla anzeigen, unbegrenzt seyn darf. — Schon die Zusammensetzung des gemeinen Zuckers z. B., einer krystallisirten und überhaupt wohl

charakterisirten organischen Verbindung, lässt sich nur durch Multipla der Atomgewichte seiner Elemente nach grösseren Zahlen darstellen, wenn man dem Resultat der Analyse nicht Gewalt anthun will. Der reine krystallisirte Rohrzucker ist so zusammengesetzt, dass man ihn, in der Hypothese, nach welcher das Wasser 1 At. Wasserstoff enthält, als $C^{12}H^{11}O^{11}$, und in der Hypothese, nach welcher das Wasser 2 At. Wasserstoff enthält, als $C^{12}H^{22}O^{11}$ betrachten muss. — Der reine krystallisirte Traubenzucker ist so zusammengesetzt, dass man für denselben die empirische Formel $C^{12}H^{14}O^{14}$ (wenn das Wasser $H + O$ ist), oder die Formel $C^{12}H^{28}O^{14}$ (wenn das Wasser $2H + O$ ist) aufstellen kann. (Diese letzteren Formeln, die durch Division der Anzahl der Atome eines jeden einzelnen Elementes durch die Zahl 2 einfacher würden, sind desswegen gewählt, damit die Vergleichung der Zusammensetzung des Traubenzuckers mit der des Rohrzuckers anschaulicher gemacht werde. Die Zusammensetzung des letzteren lässt sich, wenn man halbe Atome vermeiden will, nicht durch kleinere Zahlen repräsentiren).

Die Zusammensetzung dieser beiden Zuckerarten, welche der Gährung fähig sind, wobei sie in Alkohol und Kohlensäure zersetzt werden, gibt zugleich den Schlüssel zur Erklärung der bei der Gährung sich zeigenden Erscheinungen, wenigstens was die Qualität und Quantität der dabei erhaltenen Producte betrifft.

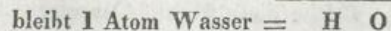
Die empirische Formel für ein At. krystallisirten Rohrzucker ist



Hievon 2 At. Aether = $2(C^4H^5O) = C^8 H^{10}O^2$ abgezogen,

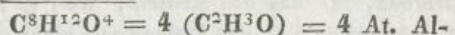
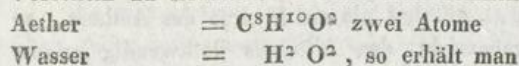


Hievon 4 At. Kohlensäure = $4(CO^2) = C^4 O^8$ abgezogen,



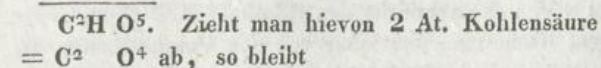
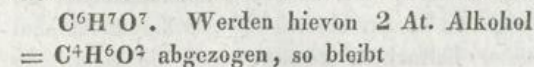
Ein Atom Rohrzucker wird daher bei seiner Zersetzung 2 At. Aether, 4 At. Kohlensäure und 1 Atom Wasser bilden.

Man könnte daher 1 Atom krystallisirten Rohrzucker als eine Verbindung von 2 At. doppelt-kohlensaurem Aether mit 1 At. Wasser betrachten. Dieses eine Atom Wasser ist aber, wie Berzelius gezeigt hat, Krystallwasser und lässt sich durch Basen abscheiden. Der von diesem Wasser befreite Zucker, so wie er z. B. in seiner Verbindung mit Bleioxyd vorkommt, ist $C^{12}H^{10}O^{10}$, und ein Atom dieses wasserfreien Zuckers würde nichts als 2 At. Aether und 4 At. Kohlensäure liefern. Da nun aber bei der Gährung nicht Aether, sondern Alkohol gebildet wird, der Alkohol aber als ein Hydrat des Aethers betrachtet werden kann, so wird der aus der Zersetzung des wasserfreien Zuckers hervorgehende Aether noch 2 Atome Wasser aufnehmen müssen, um unter den Producten der Gährung als Alkohol zum Vorschein zu kommen. Addirt man nemlich zu 2 Atomen



Ein Atom wasserfreier Rohrzucker liefert daher bei der Gährung 4 At. Alkohol und 4 At. Kohlensäure, indem die 2 At. Aether, welche er zunächst liefern würde, durch Aufnahme von 2 At. Wasser, in 4 At. Alkohol sich verwandeln. 1 At. krystallisirter Rohrzucker dagegen wird bloß 1 At. Wasser aufnehmen müssen, um 4 At. Alkohol und 4 At. Kohlensäure zu erzeugen.

Die empirische Formel für die Zusammensetzung eines Atoms Traubenzucker ist in ihrer einfachsten Gestalt



H O d. h. 1 At. Wasser.

1 At. krystallisirter Traubenzucker wird daher bei der Gährung 2 At. Alkohol und 2 At. Kohlensäure liefern, und es wird dabei nicht nur kein Wasser aufgenommen, sondern es bleibt sogar 1 At. Wasser übrig. Man könnte daher den krystallisirten Traubenzucker als eine Verbindung von 2 At. *einfach-kohlensaurem Alkohol mit 1 At. Wasser* betrachten. — Einen von diesem verschiedenen Ausdruck für die Zusammensetzung des Traubenzuckers erhält man aber, wenn man die Bestimmung des Atomgewichts des Alkohols davon abhängig macht, dass man den Alkohol als ein Hydrat des Aethers betrachtet. Wir haben gesehen, dass, sofern man für den Aether und für den Alkohol rein empirische Formeln aufstellt, das Atomgewicht des Alkohols kleiner wird, als das des Aethers, denn die einfachste Formel für den Aether ist H^5C^4O , für den Alkohol aber H^3C^2O . Betrachten wir aber den Alkohol als ein Hydrat des Aethers, so muss das Atomgewicht des Alkohols nothwendig grösser werden, als das des Aethers, weil es aus der Verbindung des Atomgewichts des Aethers mit einer gewissen Menge von Wasser hervorgeht. In der That erhält man das Atomgewicht des Alkohols, wenn man zu dem Atomgewicht des Aethers das Gewicht eines Atoms Wasser hinzulegt; $H^5C^4O + HO$ gibt nemlich $H^6C^4O^2$, welche Formel eben so gut, wie die rein empirische H^3C^2O , die Zusammensetzung des Alkohols repräsentirt: das Atomgewicht des Alkohols wird aber dann gerade doppelt so gross, als wenn man dasselbe auf die rein empirische Weise bestimmt. Bei der obigen Berechnung, welche das Resultat lieferte, dass man den Traubenzucker als eine Verbindung von 2 At. einfach-kohlensaurem Alkohol mit 1 At. Wasser betrachten könnte, ward die empirische Formel für das Atomgewicht des Alkohols H^3C^2O zu Grunde gelegt. Geht man jetzt aber von der Voraussetzung aus, dass der Alkohol ein Hydrat des Aethers sey, so stellt ein Atom Alkohol nach der vorigen Berechnungsart nur $\frac{1}{2}$ At.

Alkohol dar, und 1 At. Traubenzucker wird bei der Gäh-
 rung nur 1 At. Alkohol, und, wie vorher, 2 At. Kohlensäure
 und 1 At. Wasser liefern, d. h. man wird den Traubenzu-
 cker als eine Verbindung von 1 At. *doppelt-kohlensaurem*
Alkohol mit 1 At. Wasser betrachten müssen. — Wollte
 man endlich, der Analogie des Traubenzuckers mit dem
 Rohrzucker zu gefallen, das Atomgewicht des ersteren dop-
 pelt so gross annehmen, als man es annehmen muss, wenn
 man der empirischen Formel für den Traubenzucker die ein-
 fachste Gestalt gibt, wollte man also das Atom des Trau-
 benzuckers = $C^{12}H^{14}O^{14}$ setzen, so würde 1 At. Trauben-
 zucker bei der Gähung 2 At. *doppelt-kohlensauren Alko-*
hol + 2 At. Wasser liefern,

Es gibt gewisse organische Verbindungen, die hinsicht-
 lich vieler und gerade sehr wesentlicher Eigenschaften mit-
 einander übereinstimmen, während sie sich in andern, min-
 der wesentlichen Eigenschaften von einander unterscheiden,
 so dass sie gleichsam ein *Geschlecht* von organischen Verbind-
 ungen ausmachen, dessen verschiedene *Species* sie darstel-
 len. Andere organische Verbindungen können zwar in ge-
 wissenen Eigenschaften mit einigen andern übereinstimmen,
 zeigen sich aber in sehr wesentlichen Eigenschaften von je-
 der andern verschieden und können daher nicht als *Species*
 eines Geschlechts auftreten. Beispiele der ersteren Art von
 Verbindungen liefern die verschiedenen fetten und ätheri-
 schen Oele, die verschiedenen Arten des gähnungsfähigen
 Zuckers; Beispiele der zweiten Art liefern die verschiede-
 nen Säuren, die zwar insofern einander ähnlich sind, als
 sie sämmtlich eine grosse Neigung zeigen, sich mit Basen
 zu verbinden, aber in andern Beziehungen sehr grosse Ver-
 schiedenheiten von einander zeigen.

Die Vermuthung lag nahe, dass die Verbindungen der

ersteren Art auch in ihrer Zusammensetzung mehr mit einander übereinstimmen werden, als die Verbindungen der letzteren Art, dass namentlich die Zusammensetzung der Verbindungen ersterer Art sich nur durch eine grössere Anzahl von Atomen der Elemente werde darstellen lassen, so dass durch kleine Veränderungen in der Zusammensetzung, welche die Verbindungen dadurch erleiden, dass zu den mehreren Atomen von einem oder von zweien der in die Verbindung eingehenden Elemente, eines hinzugefügt, oder von denselben eines hinweggenommen wird (wodurch dann das *Verhältniss* der Anzahl der Atome der verschiedenen Elemente keine *bedeutende* Aenderung erleiden würde), nur unbedeutende Modifikationen in den Eigenschaften der Verbindung hervorgebracht werden könnten, welche die *wesentlichsten* Eigenschaften derselben unberührt lassen würden. — Wenn auf der andern Seite der grösseren Verschiedenheit in den Eigenschaften von Verbindungen der letzteren Art, auch eine grössere Verschiedenheit in der Zusammensetzung zur Seite steht, so lässt sich erwarten, dass sich die Zusammensetzung solcher Verbindungen durch eine kleinere Anzahl von Atomen der Elemente werde darstellen lassen, weil nur unter dieser Voraussetzung, mit Hinzufügung oder Hinwegnahme auch nur eines einzigen Atoms eines Elements, die Zusammensetzung der Verbindung sehr bedeutend geändert werden muss.

Es ist wohl keinem Zweifel unterworfen, dass die Aehnlichkeit in den Eigenschaften gewisser organischer Verbindungen *gewöhnlich* in ihrer Aehnlichkeit in Absicht auf Zusammensetzung, folglich zunächst in dem Umstande begründet ist, dass sich ihre mittelst einer empirischen Formel dargestellte Zusammensetzung nur durch grössere Multipla der Atomgewichte der einzelnen Elemente darstellen lässt. Wenn jedoch, wie dieses immer wahrscheinlicher wird, die organischen Verbindungen als binäre zu betrachten sind, so wird

die Aehnlichkeit in den Eigenschaften gewisser organischer Verbindungen in der Aehnlichkeit der Bestandtheile der binären Verbindung begründet seyn. Die Zucker-Arten z. B. lassen sich als binäre Verbindungen von Kohle und Wasser betrachten: der Rohrzucker ist $12C + 11H$, der Milchzucker $12C + 12H$, der Traubenzucker $12C + 14H$. Ebenso, wenn der Aether das Oxyd eines zusammengesetzten brennbaren Radicals $E (= C^+H^5)$, $= E + O$ ist, so ist der Holzgeist $E + 2O$, und der Alkohol $(E + O) + H$, der Chlorwasserstoffäther $E + Cl$, u. s. f. Die Aehnlichkeit in den Eigenschaften des Aethers, Holzgeistes, Alkohols und Salzäthers würde daher in der analogen Zusammensetzung dieser binären Verbindungen ihre Erklärung finden.

Es kommt aber hierbei noch ein sehr merkwürdiger Umstand in Betracht, den wir später ausführlicher erörtern werden, dass es nemlich organische Verbindungen gibt, deren Zusammensetzung durch die *gleiche* empirische Formel repräsentirt wird, und welche dennoch in ihren Eigenschaften sehr verschieden sind. So zeigen z. B. Weinsäure und Traubensäure, Stärkmehl und Milchsäure, bei vollkommener Gleichheit der relativen Menge der in ihre Zusammensetzung eingehenden Elementarstoffe, dennoch sehr verschiedene Eigenschaften, deren Ursache, wie es scheint, auf einer *verschiedenen Anordnung* der Atome, oder auf der *verschiedenen Art*, wie die Atome zu binären Verbindungen gruppirt sind, beruht.

Wenn man die sogenannten einfachen organischen Verbindungen als binäre Verbindungen betrachtet, so sind sie den unorganischen Verbindungen analog zusammengesetzt und entsprechen, je nach den verschiedenen Ansichten, entweder den unorganischen Verbindungen erster Ordnung (Säuren, Oxyden), oder den unorganischen Verbindungen zwei-

ter Ordnung (salzartigen Verbindungen). Wenn z. B. der Aether $E + O$ ist, so ist er einer unorganischen Verbindung erster Ordnung, einem Oxyd oder einer Säure zu vergleichen, deren Radical ein zusammengesetztes ist, aber die Rolle eines Elements spielt; er ist dann der Cyansäure $Cy + O$, deren Radical gleichfalls ein zusammengesetztes ist, und die man nie Anstand genommen hat, den unorganischen Verbindungen beizuzählen, vollkommen analog. Ist dagegen der Aether $H^+C^+ + HO$, oder $4(HC) + HO$, d. h. eine Verbindung von 4 At. ölbildendem Gas mit 1 At. Wasser, so ist seine Zusammensetzung der der salzartigen unorganischen Verbindungen zweiter Ordnung analog.

Betrachtet man dagegen alle organischen Verbindungen als ternäre oder quaternäre, so müsste man sie, insofern sie, ohne ihren organischen Charakter zu verlieren, nicht weiter spaltbar seyn würden, strenge genommen, mit den *Elementen* in]Eine Linie setzen, welche in die Zusammensetzung der unorganischen Verbindungen eingehen. Gewöhnlich aber vergleicht man sie mit den einfachsten unorganischen Verbindungen, d. h. mit den unorganischen Verbindungen erster Ordnung, von denen sie sich dann allerdings (diejenigen jedoch ausgenommen, deren Radical ein zusammengesetztes ist, wie Blausäure, Cyansäure u. s. f.) durch grössere Zusammengesetztheit unterscheiden. Aber auch dieser Unterschied beschränkt sich auf die einfachen organischen Verbindungen und die unorganischen Verbindungen erster Ordnung; denn in ihren höheren Verbindungsstufen, sowohl mit organischen, als mit unorganischen Substanzen, gehorchen die einfachen organischen Verbindungen denselben Gesetzen, namentlich dem Gesetz der multiplen Proportionen, wie die unorganischen Verbindungen erster Ordnung. So bildet 1 At. Weinsäure mit 1 At. Kali, 1 At. einfach-weinsaures Kali; 2 At. Weinsäure mit 1 At. Kali, 1 At. doppelt-weinsaures Kali; 1 At. einfach-weinsaures Kali mit 1 At. einfach-weinsaurem Natron, 1 At. weinsaures Kali - Natron u. s. f.

*Anwendung der Lehre von dem Mischungsge-
wicht, durch einige Beispiele erläutert.*

1) Für die Bestimmung, wie viel von einer Säure oder Basis, welche eine salzartige Verbindung zu zersetzen vermögen, erfordert wird, um die Säure oder die Basis einer gegebenen Menge dieser Verbindung in Freiheit zu setzen, hat man die Gleichung:

Wie sich verhält das Atomgewicht des zu zersetzenden Salzes zu dem Atomgewicht der Säure oder Basis, welche die Zersetzung bewirken soll, so verhält sich die Menge des zu zersetzenden Salzes zu der gesuchten Menge. Wie viel Schwefelsäure wird z. B. erfordert, wenn aus 100 Theilen Salpeter oder Kochsalz, die ganze Menge der Salpetersäure oder Salzsäure in Freiheit gesetzt werden soll?

$$\begin{array}{l} \text{Atomgewicht des Salpeters} = 101.2 \\ \text{--- Kochsalzes} = 58.7 \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} 101.2 \\ 58.7 \end{array}} \right\} : \text{Atomgew. der Schwe-} \\ \text{felsäure} = 16 + 24 \left. \vphantom{16 + 24} \right\} = 100 : x = 39.52 \left. \vphantom{100 : x} \right\} \\ \quad \quad \quad 40 \left. \vphantom{40} \right\} \quad \quad \quad 68.14 \left. \vphantom{68.14} \right\} \end{array}$$

Die Menge von wasserfreier Schwefelsäure, welche zu der Zersetzung von 100 Th. Salpeter } erfordert wird, ist
Kochsalz }

daher 39.52 } . In diesem Zustand wird aber die Schwe-
68.14 }

felsäure nie angewendet und könnte sogar zu der Zersetzung des Kochsalzes (Chlornatriums), insofern dadurch Salzsäure erhalten werden soll, gar nicht angewendet werden, weil es an dem nöthigen Wasserstoff fehlen würde; ebenso würde sie zur Darstellung der Salpetersäure nicht benützt werden können, da diese Säure ohne Wasser nicht bestehen kann. Man wendet daher die Schwefelsäure im wasserhaltigen Zustand, als sogenanntes Vitriolöl, an, welches aus 1 Atom was-

serfreier Säure und 1 At. Wasser besteht. Um daher die Menge des zu der Zersetzung der erwähnten Salze erforderlichen Vitriolöls zu bestimmen, muss noch die Menge von Wasser zu der wasserfreien Schwefelsäure addirt werden, welche dem Gewicht eines Atoms Wasser entspricht. Man findet diese Wassermenge durch folgende Gleichung:

$$\begin{array}{r} 101.2 \\ 58.7 \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{r} 101.2 \\ 58.7 \end{array}} \right\} : \text{Atomgewicht des Wassers} \left. \vphantom{\begin{array}{r} 101.2 \\ 58.7 \end{array}} \right\} = 100 : x = \begin{array}{r} 8.89 \\ 15.33 \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{r} 8.89 \\ 15.33 \end{array}} \right\}$$

folglich ist die zur Zersetzung des Salpeters } erforderliche Menge von Vitriolöl
Kochsalzes }

$$\begin{array}{r} = 39.52 + 8.89 \\ 68.14 + 15.33 \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{r} = 39.52 + 8.89 \\ 68.14 + 15.33 \end{array}} \right\} = \begin{array}{r} 48.41 \\ 83.47 \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{r} 48.41 \\ 83.47 \end{array}} \right\}$$

Hiebei wird vorausgesetzt, dass das Salz, welches durch die Verbindung der Schwefelsäure mit der Basis des zu zersetzenden Salzes entstehen soll, auf derselben Sättigungsstufe sich befinde, wie das zersetzte Salz. Die Erfahrung lehrt aber, dass die Zersetzung bisweilen leichter und vollständiger erfolgt, wenn man mehr Säure zur Zersetzung anwendet, als eigentlich erfordert wird, wenn man namentlich so viel Säure anwendet, dass das durch die Zersetzung entstehende Salz ein saures, gewöhnlich ein doppeltsaures Salz, wird. (Vgl. S. 225. 129.) In diesem Fall braucht man also doppelt so viel Säure, d. h. so viel Säure, als einem doppelten Atomgewicht der Säure entspricht. So ist es namentlich zweckmässig, zu der Zersetzung des salpetersauren Kalis so viel Schwefelsäure zu nehmen, dass doppelt schwefelsaures Kali entsteht. Man wird daher auf 100 Th. Salpeter $2 \times 48.41 = 96.82$ Vitriolöl nehmen.

Für die Bestimmung, wie viel Kalk erfordert wird, um 100 Th. einfach-kohlensaures Kali zu zersetzen, so dass die ganze Menge des Kalis frei (kaustisch) werde, hat man die Gleichung:

$$\text{Atomgewicht des einfach-kohlensauren Kalis} \left. \vphantom{\text{Atomgewicht des einfach-kohlensauren Kalis}} \right\} : \text{Atomgewicht}$$

69.2

des

des Kalks } = 100 : x } . Man würde daher 41.2 Th. Kalk
 28.5 } 41.2 }

hiez zu gebrauchen. Da jedoch das kohlen-saure Kali sowohl als der Kalk selten in vollkommen reinem Zustand angewendet werden, so sind die angegebenen Zahlenverhältnisse Modifikationen unterworfen.

Ebenso findet man, dass 100 Th. salzsaures Ammoniak 53.4 Kalk zur Zersetzung erfordern; man nimmt aber gewöhnlich doppelt so viel Kalk, weil beide Substanzen in Pulverform mit einander gemengt werden müssen und bei der Zersetzung nicht schmelzen, daher nicht in innige Berührung mit einander kommen können. Würde man nur so viel Kalk nehmen, als zur Zersetzung unumgänglich nothwendig ist, so würde ein bedeutender Theil Salmiak unzersetzt sich verflüchtigen. — Wir sehen also, dass man, wenn die Zersetzung vollständig oder doch mit Leichtigkeit erfolgen soll, in der Praxis häufig eine grössere Menge von der Substanz, welche die Zersetzung bewirken soll, anwenden muss, als diejenige ist, welche die Theorie fordert. Dieses ist besonders dann der Fall, wenn die einander zersetzenden Substanzen nicht durch das Medium des Wassers oder des Feuers (insofern dieses bisweilen einen flüssigen Zustand hervorzubringen vermag) in innige Berührung mit einander gebracht werden können.

2) Ebenso ergibt sich aus der Vergleichung der Atomgewichte zweier Salze, die einander gegenseitig zersetzen, unmittelbar, wie viel von beiden erfordert wird, wenn die Zersetzung gegenseitig vollständig seyn soll. Wie viel salpetersaurer Baryt z. B. erfordert werde, um 100 Th. einfach-schwefelsaures Kali zu zersetzen, findet man durch die Gleichung:

Atomgewicht des salpetersauren Baryts } : Atomgewicht des
 130.6 }

einfach-schwefelsauren Kalis } = x } : 100. Das Atomge-
 87.2 } 149.8 }

wicht des doppelt-schwefelsauren Kalis ist um 1 Atomgewicht der Schwefelsäure, d. h. um 40 schwerer, als das Atomgewicht des einfach-schwefelsauren Kalis, es ist daher = $87.2 + 40 = 127.2$, oder insofern es 2 Atome Wasser (= 18) enthält, = 145.2. Da der schwefelsaure Baryt mit Schwefelsäure kein saures Salz bildet, so muss, wenn 1 At. salpetersaurer Baryt und 1 At. doppelt-schwefelsaures Kali sich zersetzen, 1 At. Schwefelsäure frei werden, welche sich dann mit der aus dem Barytsalz freiwerdenden Salpetersäure in das Kali des schwefelsauren Kalis theilt.

3) Wenn zwei Verbindungen erster Ordnung sich gegenseitig zersetzen, so fragt sich, welche Producte bilden sich bei der Zersetzung, und in welchem quantitativen Verhältniss stehen diese Producte?

Das (wasserfreie) salpetersaure Ammoniak besteht aus 1 At. Salpetersäure und 1 At. Ammoniak. Man weiss, dass beim Erhitzen dieses Salzes die ganze Wasserstoffmenge des Ammoniaks in Wasser verwandelt und ausserdem eine gasförmige Verbindung gebildet wird; es fragt sich nun, von welcher Natur dieses Gas sey, und in welchem Verhältniss die Menge desselben zur Menge des sich bildenden Wassers stehe?

1 At. Salpetersäure enthält 1 At. Stickstoff und 5 At. Sauerstoff, 1 At. Ammoniak — 1 At. Stickstoff und 3 At. Wasserstoff; 3 At. Wasserstoff bilden mit 3 At. Sauerstoff 3 At. Wasser; es bleiben mithin 2 At. Sauerstoff, die mit 2 At. Stickstoff verbunden sind; 1 At. Sauerstoff bildet aber mit 1 At. Stickstoff 1 At. Stickoxydulgas, mithin entstehen auf 3 Atome Wasser, 2 Atome Stickoxydulgas.

3 Atome Wasser aber sind = 27, und

2 At. Stickoxydulgas = 44, mithin bilden sich auf 27 Th. Wasser, 44 Th. Stickoxydulgas, und 100 Th. wasserfreies salpetersaures Ammoniak werden, dem Gewicht

nach, nahe 62 Th. Stickoxydulgas geben, denn
 $100 : 27 + 44 \left. \vphantom{100} \right\} = 61 \frac{62}{71} : 44$, und diese Gewichtstheile las-

sen sich leicht auf Maassteile reduciren.

Ich habe bei dieser Berechnung die erstere der oft erwähnten Voraussetzungen zu Grunde gelegt, nach welcher das Wasser aus 1 At. Sauerstoff und 1 At. Wasserstoff, das Stickoxydulgas aus 1 At. Stickstoff und 1 At. Sauerstoff, mithin die Salpetersäure aus 1 At. Stickstoff und 5 At. Sauerstoff besteht. — Ich will nun zeigen, wie bei Zugrundlegung der zweiten jener Voraussetzungen, welche sich auf die Volumenstheorie bezieht, dasselbe Resultat erhalten wird. Nach dieser besteht das Wasser aus 1 At. Sauerstoff und 2 At. Wasserstoff, das Stickoxydulgas aus 2 At. Stickstoff und 1 At. Sauerstoff, die Salpetersäure aus 2 At. Stickstoff und 5 At. Sauerstoff, 1 Atom Ammoniak aus 1 Doppelatom Stickstoff und 3 Doppelatomen Wasserstoff, oder aus 2 At. Stickstoff und 6 At. Wasserstoff, das salpetersaure Ammoniak aus 1 At. Salpetersäure und 1 At. Ammoniak. Alles dieses ist oben ausführlich entwickelt worden. Demnach besteht

1 At. Salpetersäure aus 2 At. Stickstoff und 5 At. Sauerstoff,

1 At. Ammoniak aus 2 At. Stickstoff und 6 At. Wasserstoff.

6 At. Wasserstoff bilden aber mit 3 At. Sauerstoff 3 At. Wasser; es bleiben mithin 2 At. Sauerstoff mit 4 At. Stickstoff verbunden. Nun bildet aber, nach dieser Voraussetzung, 1 At. Sauerstoff mit 2 At. Stickstoff 1 At. Stickoxydulgas, und man erhält wieder 3 At. Wasser auf 2 At. Stickoxydulgas. 3 At. Wasser sind = $3 \times (16 + 2) = 54$, 2 At. Stickoxydulgas = $2(2 \times 14 + 16) = 2 \times 44$; aber $54 : 2 \times 44 = 27 : 44$. Mithin stehen die Mengen des Wassers und des Stickoxydulgases in demselben Verhältniss wie vorhin.

Die Cyansäure wird durch Wasser so zersetzt, dass sich die ganze Menge ihres Stickstoffs in Ammoniak verwandelt. Es fragt sich, was aus dem Kohlenstoff und Sauerstoff dieser Säure werde?

1 At. Cyansäure besteht aus 1 At. Stickstoff, 2 At. Kohlenstoff und 1 At. Sauerstoff. 1 At. Cyansäure muss daher

39..

3 At. Wasserstoff aus 3 At. Wasser aufnehmen, um 1 At. Ammoniak zu bilden. Diese 3 Atome Wasser enthalten 3 At. Sauerstoff, welche mit dem 1 At. Sauerstoff der Cyansäure 4 Atome geben, die mit den 2 At. Kohlenstoff der Cyansäure 2 Atome Kohlensäure bilden, da die Kohlensäure aus 1 At. Kohlenstoff und 2 At. Sauerstoff besteht. 1 At. Cyansäure zersetzt sich daher mit 3 At. Wasser zu 1 At. Ammoniak + 2 At. Kohlensäure, d. h. zu 1 At. doppelt-kohlensaurem Ammoniak.

Nach der zweiten der oft erwähnten Voraussetzungen, welche das Atom des Stickstoffs in Beziehung auf das des Sauerstoffs und Kohlenstoffs nur halb so gross setzt, als die erste, besteht die Cyansäure aus 2 At. Stickstoff, 2 At. Kohlenstoff und 1 At. Sauerstoff; die 2 At. Stickstoff bilden mit 6 At. Wasserstoff aus 3 Atomen Wasser, 1 At. Ammoniak (das nach dieser Voraussetzung aus 1 Doppelatom von Stickstoff und 3 Doppelatomen von Wasserstoff besteht), während die 3 Atome Sauerstoff aus dem Wasser mit dem 1 At. Sauerstoff der Säure 4 Atome bilden, die mit 2 At. Kohlenstoff, 2 Atome Kohlensäure ausmachen.

4) Man kennt die Summe der Gewichte zweier Salze, welche dieselbe Säure, aber zwei verschiedene, ihrer Natur nach bekannte Basen enthalten; man kennt ferner die ganze Menge der mit beiden Basen verbundenen Säure, und soll nun aus diesen Datis das Gewicht jeder einzelnen Basis und somit das Gewicht jedes einzelnen Salzes bestimmen.

Die bekannte Summe der Gewichte beider Salze sey = P, das gleichfalls bekannte Gewicht der ganzen Säuremenge = S. Somit ist auch das Gewicht der Summe der Basen = P - S bekannt.

Man setze dieses Gewicht = r.

Das Gewicht der einen Basis sey = x, so ist das Gewicht der andern Basis = r - x. Das Gewicht der mit der Basis, deren Gewicht = x ist, verbundenen Säure sey = y, o ist das Gewicht der mit derjenigen Basis, deren Gewicht

= $r-x$ ist, verbundenen Säure = $S-y$. Nimmt man — als den einfachsten und häufigsten Fall — an, dass 1 Atom Basis mit 1 At. Säure verbunden sey, so verhalten sich die Gewichte der Basen zu den Gewichten der mit ihnen verbundenen Säure, wie die bekannten Atomgewichte der Basen zu dem ebenfalls bekannten Atomgewicht der Säure. Man hat also:

$$x : y = b : a$$

$r-x : S-y = b' : a$, wo b, b', a gegebene Grössen sind.

$$\text{Hieraus folgt } x = \frac{by}{a}, r-x = \frac{b'(S-y)}{a}$$

$$x + r-x \left. \vphantom{\begin{matrix} x \\ r \end{matrix}} \right\} = \frac{by}{a} + \frac{b'(S-y)}{a}$$

$$ar = by + b'(S-y) = by + b'S - b'y$$

$$= y(b-b') + b'S$$

$$ar - b'S = y(b-b')$$

$$\frac{ar - b'S}{b-b'} = y; \text{ folglich}$$

$\frac{b}{a} \left(\frac{ar - b'S}{b-b'} \right) = x = \text{dem Gewicht der einen Basis (weil } x = \frac{b}{a} \times y)$, und $r-x = r - \frac{b}{a} \left(\frac{ar - b'S}{b-b'} \right) = \text{dem Gewicht der andern Basis.}$

Es sey z. B. das Gewicht eines Gemenges von einfach-schwefelsaurem Kali und einfach-schwefelsaurem Natron = 20 Grammen, die Menge der darinn enthaltenen Schwefelsäure = 10.5 Grammen; so ist $P=20, S=10.5, P-S=r=9.5$; Gewicht des Kalis = x , Gewicht des Natrons = $9.5-x$, Gewicht der mit dem Kali verbundenen Schwefelsäure = y , Gewicht der mit dem Natron verbundenen Schwefelsäure = $S-y=10.5-y$

$$x : y = \text{Atomgew. des Kalis} \left. \vphantom{\begin{matrix} b \\ 47.2 \end{matrix}} \right\} : \text{Atomgew. der Schwefelsäure} \left. \vphantom{\begin{matrix} a \\ 40 \end{matrix}} \right\}$$

$$9.5-x : 10.5-y = \text{Atomgew. des Natrons} \left. \vphantom{\begin{matrix} b' \\ 31.3 \end{matrix}} \right\} : \text{Atomg. der Schwefelsäure} \left. \vphantom{\begin{matrix} a \\ 40 \end{matrix}} \right\}$$

$$\text{Menge des Kalis} \left. \vphantom{\begin{matrix} x \\ 47.2 \end{matrix}} \right\} = \frac{47.2}{40} \times \left(\frac{40(9.5) - 31.3(10.5)}{47.2 - 31.3} \right)$$

= 3.8114; Menge des Natrons = $9.5 - x = 5.6886$;
 schwefelsaures Kali = 7.044, schwefelsaures Natron = 12.956,
 Summe des schwefelsauren Kalis und des schwefelsauren
 Natrons = 20.000.

Diese Methode, durch Rechnung die relative Menge zweier Basen zu bestimmen, ist besonders dann von grossem Werth, wenn die directe Trennung derselben mit bedeutenden Schwierigkeiten verbunden ist, wie es namentlich bei dem Kali und Natron der Fall ist; sie ist übrigens vorzüglich dann anwendbar, wenn die eine der beiden Basen nicht in gar zu geringer Menge mit der andern gemengt vorkommt, und wenn die Menge der Säure leicht mit grosser Genauigkeit bestimmt werden kann, wie dieses z. B. bei der Schwefelsäure und Salzsäure der Fall ist.

5) Wenn ein Gemenge von schwefelsaurem Natron, Kohle und kohlensaurem Kalk geglüht wird, so bildet sich kohlensaures Natron und Schwefelcalcium. Man kann sich hierbei vorstellen, dass das schwefelsaure Natron zuerst durch die Kohle in Schwefelnatrium verwandelt werde, und dass dann dieses und der kohlensaure Kalk ihre Bestandtheile so gegen einander austauschen, dass kohlensaures Natron und Schwefelcalcium gebildet wird. — Es fragt sich, in welchem Gewichtsverhältniss müssen schwefelsaures Natron, Kohle und kohlensaurer Kalk mit einander gemengt werden, damit die Zersetzung vollständig sey, und keines der Ingredienzien im Ueberschuss sich finde?

Hiebei ist vorerst zu bemerken, dass das schwefelsaure Natron durch Glühen mit Kohle, unter Entwicklung theils von Kohlenoxydgas theils von Kohlensaurem Gas, zu Schwefelnatrium reducirt wird, und es ist klar, dass wenn *blos* Kohlenoxydgas entstünde, doppelt so viel Kohle erfordert würde, als wenn *blos* Kohlensäure gebildet würde, weil das kohlenoxydgas aus 1 At. Kohle und 1 At. Sauerstoff, das kohlensaure Gas aber aus 1 At. Kohle und 2 At. Sauerstoff be-

steht, mithin dieselbe Menge von Kohle in dem erstereu Fall nur halb so viel Sauerstoff wegnimmt, als in dem letzteren. 1 At. schwefelsaures Natron besteht aber aus 1 At. Schwefelsäure und 1 At. Natron; 1 At. Schwefelsäure enthält 3 At., 1 At. Natron 1 At. Sauerstoff, mithin enthält 1 At. schwefelsaures Natron 4 At. Sauerstoff und erfordert, wenn blos Kohlenoxydgas gebildet wird, 4, wenn blos kohlen-saures Gas gebildet wird, 2 At. Kohle, um in 1 At. Schwefelnatrium verwandelt zu werden. 1 At. Schwefelnatrium erfordert aber 1 At. kohlen-sauren Kalk, um sich damit in 1 At. kohlen-saures Natron und in 1 At. Schwefelcalcium zu zersetzen. Wenn man daher annimmt, dass blos Kohlenoxydgas gebildet werde und mithin auf 1 At. schwefelsaures Natron 4 At. Kohle nimmt, so kann man sicher seyn, dass die ganze Menge des schwefelsauren Natrons in Schwefelcalcium verwandelt werde.

1 At. schwefelsaures Natron wiegt 71.3, 4 At. Kohle 24, 1 At. kohlen-saurer Kalk 50.5, und es werden daher auf 100 Theile wasserfreies schwefelsaures Natron 70.8 Th. kohlen-saurer Kalk und 33.7 Th. Kohle erfordert, wenn blos Kohlenoxydgas, dagegen nur die Hälfte = 16.85 Th. Kohle, wenn blos kohlen-saures Gas gebildet würde. Das Maximum von Kohle, welche 100 Th. wasserfreies Glaubersalz zu ihrer Zersetzung erfordern, sind mithin 33.7 Theile, das Minimum 16.85 Theile.

6) Wenn man Chlor in eine Auflösung von einfach-kohlen-saurem Kali in Wasser treten lässt, so wird die Kohlen-säure ausgetrieben und das Kali verwandelt sich in chlorsaures Kali und in Chlorkalium. — Es fragt sich, wie viel chlorsaures Kali und Chlorkalium aus einer gegebenen Menge von kohlen-saurem Kali entstehe?

1 Atom einfach-kohlen-saures Kali enthält 1 Atom Kohlen-säure und 1 Atom Kali; 1 At. Kali enthält 1 At. Sauerstoff; ein Atom Chlorsäure aber enthält 1 At. Chlor und 5

At. Sauerstoff. Es werden daher 5 At. Kali erfordert, um durch ihren Sauerstoff, den sie an 1 At. Chlor abgeben, 1 At. Chlorsäure zu bilden, die sich dann mit 1 At. Kali zu 1 At. chlorsaurem Kali verbindet. Diese 5 At. Kali enthalten aber 5 At. Kalium, die sich ihrerseits mit 5 At. Chlor zu 5 At. Chlorkalium verbinden. Es werden daher 6 Atome Kali, oder also 6 At. kohlsaures Kali *) mit 6 At. Chlor, 1 At. chlorsaures Kali und 5 At. Chlorkalium bilden. Das Gewicht von 1 At. einfach-kohlensaurem Kali ist = 69.2, das von 1 At. chlorsaurem Kali = 122.6, das von 1 At. Chlorkalium = 74.6, mithin entstehen aus 415.2 Th. einfach-kohlensaurem Kali, welche 283.2 Th. Kali enthalten, 122.6 Th. chlorsaures Kali und 373 Th. Chlorkalium, oder 100 Th. kohlsaures Kali geben 29.53 Th. chlorsaures Kali und 90 Th. Chlorkalium.

Es wurde hierbei vorausgesetzt, dass die Chlorsäure aus 1 At. Chlor und 5 At. Sauerstoff bestehe. Nach der Volumenstheorie wird, wie oben gezeigt wurde, das Atomgewicht des Chlors nur halb so gross, und die Chlorsäure besteht daher aus 2 At. Chlor und 5 At. Sauerstoff. Ebenso besteht aber auch, nach dieser Theorie, das Chlorkalium aus 2 At. Chlor und 1 At. Kalium. Der Unterschied besteht also blos darinn, dass man in dieser zweiten Voraussetzung das Chlor immer doppelt nehmen muss (weil das Atomgewicht des Chlors in Beziehung auf das Atomgewicht des Sauerstoffs und des Kaliums nur halb so gross ist, als in der ersten Voraussetzung); 6 At. kohlsaures Kali bilden mit 12 At. Chlor, 1 At. chlorsaures Kali (welches 2 At. Chlor enthält) und 5 At. Chlorkalium (welche 10 At. Chlor enthalten).

*) Die gasförmig entweichende Kohlensäure hat gar keinen Einfluss auf den Process; man zieht dem kaustischen Kali das kohlsaure blos der grösseren Wohlfeilheit wegen vor.

7) Wenn Schwefel und kohlen-saures Kali bei höherer Temperatur auf einander einwirken, so entweicht die Kohlen-säure, ein Theil Schwefel verwandelt sich durch den Sauerstoff eines Theils Kali in Schwefelsäure, die mit der erforderlichen Menge unzersetzten Kalis einfach-schwefelsaures Kali bildet, während ein anderer Theil Schwefel mit dem aus der Zersetzung des Kalis hervorgegangenen Kalium, Schwefelkalium bildet. — Es fragt sich, wie viel schwefelsaures Kali und wie viel Schwefelkalium entsteht aus einer gegebenen Menge von kohlen-saurem Kali?

Ein Atom kohlen-saures Kali enthält 1 At. Kali, welches aus 1 At. Sauerstoff und 1 At. Kalium besteht. 1 At. Schwefelsäure enthält 3 At. Sauerstoff und 1 At. Schwefel; soll daher 1 At. Schwefelsäure auf Kosten des Sauerstoffs des Kalis gebildet werden, so müssen 3 At. Kali, oder also 3 At. kohlen-saures Kali zersetzt werden, die 3 At. Kalium enthalten, welche mit Schwefel, 3 At. Schwefelkalium bilden. Auf 1 At. Schwefelsäure entstehen daher immer 3 At. Schwefelkalium. 1 At. Schwefelsäure erfordert aber 1 At. Kali (oder 1 At. kohlen-saures Kali), um 1 At. einfach-schwefelsaures Kali zu bilden. Es werden also im Ganzen 4 Atome kohlen-saures Kali erfordert, um mit Schwefel 1 At. schwefelsaures Kali und 3 At. Schwefelkalium zu bilden. — In Beziehung auf den Schwefel ist nun aber zu bemerken, dass er sich mit dem Kalium in verschiedenen Verhältnissen verbinden, dass namentlich 1 At. Kalium mit 1, 2, 3, 4, 5 At. Schwefel, 1 At. Einfach-, Zweifach-, Dreifach-, Vierfach-, Fünffach-Schwefelkalium bilden kann.

Weil 4 At. kohlen-saures Kali 1 At. schwefelsaures Kali und 3 At. Schwefelkalium geben, so werden, da 1 At. schwefelsaures Kali 1 Atom, 3 At. Einfach-Schwefelkalium 3 Atome, 3 At. Fünffach-Schwefelkalium aber 15 Atome Schwefel enthalten, 1+3, d. h. 4 At. Schwefel die geringste, 1+15, d. h. 16 Atome Schwefel aber die grösste Menge

von Schwefel seyn, die erfordert wird, wenn weder kohlen-saures Kali noch Schwefel im Ueberschuss vorhanden seyn soll; 4 At. kohlen-saures Kali werden im ersteren Fall 3 At. Einfach-Schwefelkalium und 1 At. schwefelsaures Kali, im letzteren 3 At. Fünffach-Schwefelkalium und 1 At. schwefelsaures Kali bilden; ein etwaiger Ueberschuss von Schwefel aber würde sich verflüchtigen. Hiebei ist jedoch zu bemerken, dass nicht *alle* fünf Verbindungen des Schwefels mit Kalium, namentlich nicht die Verbindungen von 1 At. Schwefel mit 1 At. Kalium *auf diesem Wege* entstehen können. Wenn man nemlich 4 Atome kohlen-saures Kali mit 4 At. Schwefel erhitzt, so erhält man nicht, wie zu erwarten wäre, Einfach-Schwefelkalium, sondern *Doppelt-Schwefelkalium* mit unzersetztem kohlen-saurem Kali und mit schwefelsaurem Kali gemengt, wenn man die Masse bis zum *starken Rothglühen* erhitzt, dagegen *Dreifach-Schwefelkalium*, wiederum mit unzersetztem kohlen-saurem und gebildetem schwefelsaurem Kali gemengt, wenn man die Masse nur *allmählig* bis zum *dunklen Rothglühen* so lange erhitzt, bis sie ruhig fließt. — Die Menge des zugesetzten Schwefels und die Umstände, unter denen diese Verbindungen erfolgen, mögen aber seyn, welche sie wollen, so bleibt das allgemeine Resultat fest stehen, dass immer 3 Atome Schwefelkalium auf 1 At. schwefelsaures Kali entstehen.

Früher hatte man zum Theil, wie ich bereits bei einer andern Gelegenheit (S. 561.) erwähnt habe, angenommen, dass die stärkeren Salzbasen auf 1 Atom Metall 2 Atome Sauerstoff enthalten, dass also z. B. das Kali aus 1 At. Kalium und 2 At. Sauerstoff bestehe. In diesem Fall mussten dann auch die diesen Salzbasen entsprechenden Schwefelverbindungen als Verbindungen von 1 Atom Metall mit 2 Atomen Schwefel betrachtet werden, weil das Verhältniss des Atomgewichts des Schwefels zu dem Atomgewicht des Sauerstoffs einmal bestimmt war. Die neutralen Salze, namentlich die

schwefelsauren und kohlsauren, in welchen der Sauerstoff der Säure das 3fache und Doppelte ist von dem der Basis, und welche nach der gewöhnlichen Voraussetzung einfach-saure Salze genannt werden, enthalten nach dieser Voraussetzung 2 At. Säure auf 1 At. Basis, weil 1 At. Säure 3 und 2, und 1 At. Basis 2 At. Sauerstoff enthält, mithin 2 Atome Schwefelsäure oder Kohlensäure erfordert werden, um mit 1 At. Basis ein Salz zu bilden, in welchem der Sauerstoff der Säure das Dreifache oder das Doppelte ist von dem der Basis, d. h. ein neutrales Salz. Das gewöhnlich sogenannte neutrale schwefelsaure und kohlsaure Kali müsste folglich ein *doppelt-saures* Salz genannt werden, und man muss in dieser Voraussetzung das, was bei der Einwirkung des Schwefels auf kohlsaures Kali vorgeht, auf folgende Weise darstellen. 1 At. kohlsaures Kali enthält 2 At. Kohlensäure und 1 At. Kali; 1 At. Kali besteht aus 1 At. Kalium und 2 At. Sauerstoff; 2 Atome Schwefel, die sich in 2 At. Schwefelsäure verwandeln sollen, erfordern 6 At. Sauerstoff, es müssen also 3 At. Kali (oder kohlsaures Kali) sich in Kalium und Sauerstoff zersetzen, um 2 At. Schwefelsäure zu bilden, die mit 1 At. Kali neutrales schwefelsaures Kali geben, welches in diesem Fall doppelt-schwefelsaures Kali genannt werden müsste (ein einfach-schwefelsaures Kali würde gar nicht existiren). Es würden also wieder im Ganzen 4 At. kohlsaures Kali zersetzt, und 1 At. doppelt-schwefelsaures Kali (welches aber nichts anders ist, als das gewöhnlich sogenannte neutrale schwefelsaure Kali) auf 3 At. Schwefelkalium gebildet. Was aber vorhin Einfach-Doppelt-Dreifach-Vierfach-Fünffach-Schwefelkalium war, würde jetzt: Doppelt-Vierfach-Sechsfach-Achtfach-Zehnfach-Schwefelkalium genannt werden; ein Einfach-Schwefelkalium namentlich würde gar nicht existiren. Wirklich wurden auf diese Weise die verschiedenen Verbindungen des Schwefels mit Kalium von Berzelius früher bezeichnet.

Tafel der chemischen Aequivalente.

Zum Beschluss will ich noch der sinnreichen Methode Erwähnung thun, deren sich Wollaston bedient hat, um sogleich, mit Umgehung jeder Rechnung, eine Menge von Fragen beantwortet zu erhalten, die sich auf das Mischungsgewicht beziehen.

Auf einer länglichten Tafel von der Form eines rechtwinklichen Parallelepipedons sind zu *beiden* Seiten — um durch vollständige Benützung des Raums die Worte deutlich anbringen zu können — die Namen der verschiedenen, einfachen und zusammengesetzten Körper verzeichnet, und die Zahlen, welche die Mischungsgewichte derselben ausdrücken, sind auf einer, in der Mitte zwischen diesen Namen befindlichen, *beweglichen* Skale angebracht, die ein schmales, länglichtes, rechtwinkliges Parallelepipedon darstellt, welches, um bequem aus der Tafel herausgezogen werden zu können, etwas länger als diese ist. Die Tafel hat der Länge nach einen Ausschnitt, den die bewegliche Skale genau ausfüllt, so dass die Oberfläche der Tafel, auf welcher die Namen der Körper verzeichnet sind, und die Oberfläche der beweglichen Skale, auf welcher die Zahlen sich befinden, in einer und derselben Ebene liegen.

Zu oberst auf der Tafel steht der Name Sauerstoff, dessen Mischungsgewicht = 10 angenommen ist. Diese Zahl 10 ist daher die kleinste, indem die Zahlen immer grösser werden, je weiter nach unten auf der Skale sie stehen; die Namen der Körper befinden sich um so weiter nach unten auf der Tafel, zu den beiden Seiten der beweglichen Skale, je grösser das Mischungsgewicht derselben ist; die durch ein grosses Mischungsgewicht ausgezeichneten schweren Metalle, so wie die Verbindungen höherer Ordnung, die Salze, und namentlich die Salze der schweren Metalle nehmen die unteren Stellen der Tafel ein.

Es ist klar, dass diejenigen Elemente, deren Mischungsgewicht kleiner ist, als das des Sauerstoffs, d. h. als 10, *unmittelbar* keine Stelle auf dieser Tafel finden können: um sie auf derselben anzubringen, muss ein solches Vielfaches von ihnen genommen werden, welches grösser ist als die Zahl 10.

Da das Mischungsgewicht des Sauerstoffs = 10 gesetzt wird, so ist (in der Voraussetzung, welche Wollaston zu Grund legt, dass das Wasser aus 1 Mischungsgewicht Sauerstoff und 1 M. G. Wasserstoff bestehe), das M. G. des Wasserstoffs = 1.327, und die Zahl 13.27 ist = 10 Mischungsgewichten Wasserstoff, welche auf der Tafel dieser Zahl der beweglichen Skale gegenüber aufgeführt sind, wenn diese letztere in ihrer normalen Lage sich befindet, d. h. wenn das Wort Sauerstoff auf der Tafel, neben der Zahl 10 der beweglichen Skale steht. Eben so ist das M. G. des Kohlenstoffs kleiner als das des Sauerstoffs, und zwar = 7.54, wenn das des Sauerstoffs = 10 ist; Wollaston führt daher 10 M. G. Kohlenstoff = 75.4 auf. Das Mischungsgewicht des Wassers ist = $10 + 1.327 = 11.327$ und kann daher unmittelbar auf der Tafel angegeben werden: da jedoch das Wasser zu mehreren, z. B. zu 5, 7, 10 Mischungsgewichten in die Zusammensetzung verschiedener krystallisirter Salze eingeht, so führt Wollaston auch 5, 7, 10 Mischungsgewichte Wasser noch besonders auf der Tafel auf.

Der wesentliche Nutzen dieser Tafel besteht nun, wie schon gesagt, darin, dass sie das Rechnen (Multipliciren und Dividiren) erspart. Dieses wird auf folgende Weise erreicht. Die Entfernungen der auf der beweglichen Skale verzeichneten Zahlen, deren Differenzen gleich sind, sind einander nicht gleich; so sind die Entfernungen zwischen den Zahlen 10 und 11, 11 und 12, 12 und 13, 13 und 14, 14 und 15 u. s. f., deren jede um eine Einheit grösser ist, als die zunächst vorherge-

hende, einander nicht gleich, vielmehr ist die Entfernung zwischen 10 und 11 grösser, als die zwischen 11 und 12, und diese letztere grösser als die zwischen 12 und 13 u. s. f. *Dagegen ist die Entfernung zwischen allen solchen Zahlen, welche in demselben geometrischen Verhältniss zu einander stehen, die gleiche*; so ist z. B. die Entfernung zwischen den Zahlen 10 und 15, 15 und 22.5, 18 und 27 die gleiche, weil $10 : 15 = 15 : 22.5 = 18 : 27$; ebenso ist die Entfernung zwischen den Zahlen 10 und 20, 30 und 60, 50 und 100 die gleiche u. s. f. — Denjenigen, welche mit der Lehre von den Logarithmen (welche zu entwickeln hier nicht der Ort ist) bekannt sind, ist es klar, dass diese linearen Dimensionen den Logarithmen der Zahlen entsprechen und diese Logarithmen messen. Nimmt man z. B. den Abstand von 10 und 20 (1 und 2) willkürlich gross an (denn man kann ja der Tafel eine beliebige Grösse geben), so muss der Abstand von 40 und 10 (4 und 1) doppelt so gross, der Abstand von 80 und 10 (8 und 1) dreimal so gross genommen werden, als der Abstand von 20 und 10 (2 und 1), denn wenn der Logarithmus von 2 (oder 20) = 1 gesetzt wird, so ist der Logarithmus von 4 (40) = 2, der von 8 (80) = 3, weil $10 : 20 = 20 : 40 = 40 : 80$. Auf gleiche Weise muss der Abstand von 30 und 10 (3 und 1) so genommen werden, dass er sich zu dem zwischen 20 und 10 angenommenen Abstand verhält, wie der Logarithmus von 3 zu dem Logarithmus von 2. Ebenso müssen die Abstände von 11 und 10 (1.1 und 1) 12 und 10 (1.2 und 1) u. s. f. sich zu dem Abstand von 20 und 10 (2 und 1) verhalten, wie die Logarithmen von 1.1, 1.2 zu dem Logarithmus von 2.

Hat man auf diese Weise zuerst die bewegliche Skale construirt, so klebt man auf der genannten ebenen hölzernen Tafel zu beiden Seiten Papierstreifen auf und schreibt auf diese die Namen der Körper, deren Mischungsgewichte durch die Tafel angegeben werden sollen. Es ist klar, dass diese

Namen um so weiter herunter auf der Tafel zu stehen kommen, je grösser die Mischungsgewichte sind, welchen sie entsprechen, und dass sie in denjenigen Entfernungen von einander angebracht seyn müssen, welche den auf der beweglichen Skale verzeichneten Zahlen ihrer Mischungsgewichte entsprechen. Wenn z. B. das Mischungsgewicht des Sauerstoffs, wie hier, = 10 gesetzt wird, so ist das M. G. des Schwefels = 20, das des Kupfers = 40, das des Baryts = 97, das des oxalsauren Bleioxyds = 186.5. Bringt man daher die bewegliche Skale in ihre natürliche Lage, d. h. in die, bei welcher das Wort „Sauerstoff“ auf der Tafel neben die Zahl 10 (die erste Zahl auf der beweglichen Skale) zu stehen kommt, so muss das Wort „Kupfer“ neben die Zahl 40, das Wort „Baryt“ neben die Zahl 97, das Wort „oxalsaures Bleioxyd“ neben die Zahl 186.5 gesetzt werden. Hat man daher für das Mischungsgewicht des Sauerstoffs = 10 die Mischungsgewichte der übrigen Körper, die auf der Tafel aufgeführt werden sollen, berechnet, so bleibt nichts zu thun übrig, als den Namen „Sauerstoff“ oben auf die Tafel hinzuschreiben, hierauf die Entfernung zwischen der Zahl 10 und der die Grösse des Mischungsgewichtes eines Körpers ausdrückenden Zahl auf der beweglichen Skale abzumessen und auf die Tafel überzutragen, indem man die Spitze des einen Schenkels des Zirkels auf den Queerstrich der Tafel, der neben das Wort „Sauerstoff“ gemacht wird, einsetzt, den Punkt aber, den die Spitze des andern Schenkels macht, in einen Queerstrich verlängert, und nun neben denselben das Wort des Körpers hinsetzt, dessen Mischungsgewicht angegeben werden soll.

Betrachten wir zuerst diese Tafel, wenn die bewegliche Skale in ihrer natürlichen Stellung sich befindet, d. h. wenn das Wort Sauerstoff neben der Zahl 10 der Skale steht, und lassen wir die Skale in dieser Stellung, oder nehmen wir für einen Augenblick an, sie sey unbeweglich. So würde

diese Tafel keinen besonderen Nutzen gewähren; es würde sogar gleichgültig seyn, in welcher Ordnung die Körper mit den ihnen zugehörigen Zahlen der Skale auf einander folgten. Die Tafel würde blos eine Uebersicht der relativen Grösse der Mischungsgewichte der Körper geben, die jedoch durch jede andere beliebige Anordnung der Namen der Körper mit den beigesetzten Zahlen ihrer Mischungsgewichte, eben so gut erhalten werden würde. — Da aber die Namen der Körper auf der Tafel unbeweglich stehen, die Skale dagegen auf ihr beweglich ist, und die auf dieser verzeichneten Zahlen zwischen einerlei Entfernungen immer in demselben Verhältniss zu einander stehen, so werden die verschiedenen Zahlen, welche bei verschiedenen Lagen der beweglichen Skale neben die Namen der Tafel zu stehen kommen, immer in dem gleichen Verhältniss zu einander stehen.

Der Nutzen dieser Tafel ist zwar an sich einleuchtend: einige Beispiele, in welchen ihre Anwendung gezeigt wird, möchten jedoch nicht überflüssig seyn.

Bringt man die bewegliche Skale in ihre natürliche Lage, so steht neben ~~Chlorkalium~~^{Natrium} (Kochsalz) die Zahl 73.2, weil diese das Mischungsgewicht des Chlornatriums vorstellt, wenn das M. G. des Sauerstoffs = 10 gesetzt wird. Wir ersehen nun aus der Tafel, dass 50 Th. wasserfreie Schwefelsäure, oder 61.3 Th. wasserhaltige Schwefelsäure (Vitriolöl von 1.25 spec. Gew.) erfordert werden, um diese 73.2 Th. Kochsalz zu zersetzen. Ebenso finden wir unmittelbar aus der Ansicht der Tafel, dass man aus der Zersetzung dieser 73.2 Th. Kochsalz, 34.1 Th. sogenannte trockene Salzsäure oder (da das salzsaure Gas aus 1 M. G. trockener Salzsäure und 1 M. G. Wasser besteht) $34.1 + 11.32 = 45.42$ Gewichtstheile salzsaures Gas und als Rückstand 69.1 Th. trockenes schwefelsaures Natron erhält, welche durch Aufnahme von 10 M. G. Wasser = 113.2, 202.3 Th. krystallisirtes schwefelsaures Natron geben, die zu ihrer Zersetzung

setzung 207.0 Th. salpetersaures Bleioxyd erfordern, wobei 189.5 Th. schwefelsaures Bleioxyd und 106.6 Th. salpetersaures Natron gebildet werden. Wir ersehen ferner, dass jene 73.2 Th. Kochsalz 44.1 Th. Chlor enthalten, welche mit 126 Th. Quecksilber, 170.1 Th. Chlorquecksilber im Maximum (Sublimat) bilden u. s. f.

Alle diese Ergebnisse stehen aber zu der besondern Einrichtung dieser Tafel in gar keiner Beziehung: man würde sie auch erhalten, wenn die Körper mit den ihnen zugehörigen Mischungsgewichten in irgend einer willkürlichen Ordnung aufgestellt wären.

Wünscht man nun aber zu erfahren, wie viel Vitriolöl *irgend eine andere Menge* von Kochsalz, als diejenige, welche das Mischungsgewicht dieses Salzes, nemlich 73.2, ausdrückt, zu ihrer vollständigen Zersetzung erfordert, will man z. B. wissen, wie viel Vitriolöl zu der Zersetzung von 6 Pfund Kochsalz erfordert werde, so bringt man die bewegliche Skale in eine solche Lage, dass die Zahl 60 derselben neben das Wort „Kochsalz“ der Tafel zu stehen kommt und findet so, dass zu der Zersetzung von 6 H. Kochsalz 5.02 H. Vitriolöl erfordert werden. Zugleich findet man aus der blossen Ansicht der Tafel, dass diese 6 H. Kochsalz, 2.80 H. trockene Salzsäure, oder 3.72 H. salzsaures Gas enthalten; dass man ferner als Rückstand 7.3 H. wasserfreies, oder 16.58 H. krystallisirtes, schwefelsaures Natron erhält, welches zu seiner Zersetzung 16.96 H. salpetersaures Bleioxyd erfordert, und dass bei dieser Zersetzung 15.53 H. schwefelsaures Bleioxyd und 8.74 H. salpetersaures Natron gebildet werden; dass ferner 6 H. Kochsalz 3.61 H. Chlor enthalten, welche mit 10.34 H. Quecksilber 13.95 H. Sublimat bilden u. s. f.

Diese Tafel ist auch insofern sehr bequem, als man mittelst derselben die procentische Zusammensetzung von Verbindungen übersieht. Will man z. B. wissen, wie viel Sau-

erstoff und Wasserstoff 100 Th. Wasser enthalten, so bringt man die bewegliche Skale in eine solche Lage, dass die Zahl 100 derselben neben das Wort „Wasser“ der Tafel zu stehen kommt. Den procentischen Gehalt des Sauerstoffs gibt dann die Tafel unmittelbar, den des Wasserstoffs aber 10fach, weil, aus dem oben bemerkten Grunde, 10 M. G. Wasserstoff auf der Tafel verzeichnet sind; man muss daher von der Zahl, welche dem Wasserstoff entspricht, den 10ten Theil nehmen. Wünscht man die procentische Zusammensetzung der Kohlensäure kennen zu lernen, so bringt man die Zahl 100 der Skale neben das Wort „Kohlensäure“ der Tafel und findet nun neben dem Wort „Kohle“ der Tafel die Zahl 273.8. Diese Zahl ist aber gleich 10 M. G. Kohle, mithin enthalten 100 Th. Kohlensäure 27.38 Th. Kohle. Neben dem Wort „Sauerstoff“ der Tafel steht aber nun die Zahl 36.31; von dieser muss man das Doppelte nehmen, weil 1 M. G. Kohlensäure 2 M. G. Sauerstoff enthält; um diese Multiplication zu ersparen, sind übrigens 2 M. G. Sauerstoff (für diesen Fall = $2 \times (36.31) = 72.62$) auf der Tafel aufgeführt: 100 Th. Kohlensäure enthalten mithin 72.62 Th. Sauerstoff. Die procentische Zusammensetzung solcher Verbindungen, welche aus einem einzigen Mischungsgewicht beider Bestandtheile bestehen, wie die Salzsäure, die neutralen salpetersauren und schwefelsauren Salze, die meisten Chlormetalle u. s. f. gibt diese Tafel unmittelbar, vorausgesetzt, dass die Mischungsgewichte der Bestandtheile dieser Verbindungen grösser, als das Mischungsgewicht 10 des Sauerstoffs sind, mithin *einem* Mischungsgewicht nach auf der Tafel angegeben werden konnten.

Wollaston hat diese Tafel *synoptische Tafel der chemischen Aequivalente* genannt und sie nach einem kleinen Maassstab (wenig mehr als 10 Zoll) verfertigen lassen. Bei dieser Grösse kann natürlich die Genauigkeit nicht weit getrieben werden, weil die Entfernungen der Zahlen, zumal

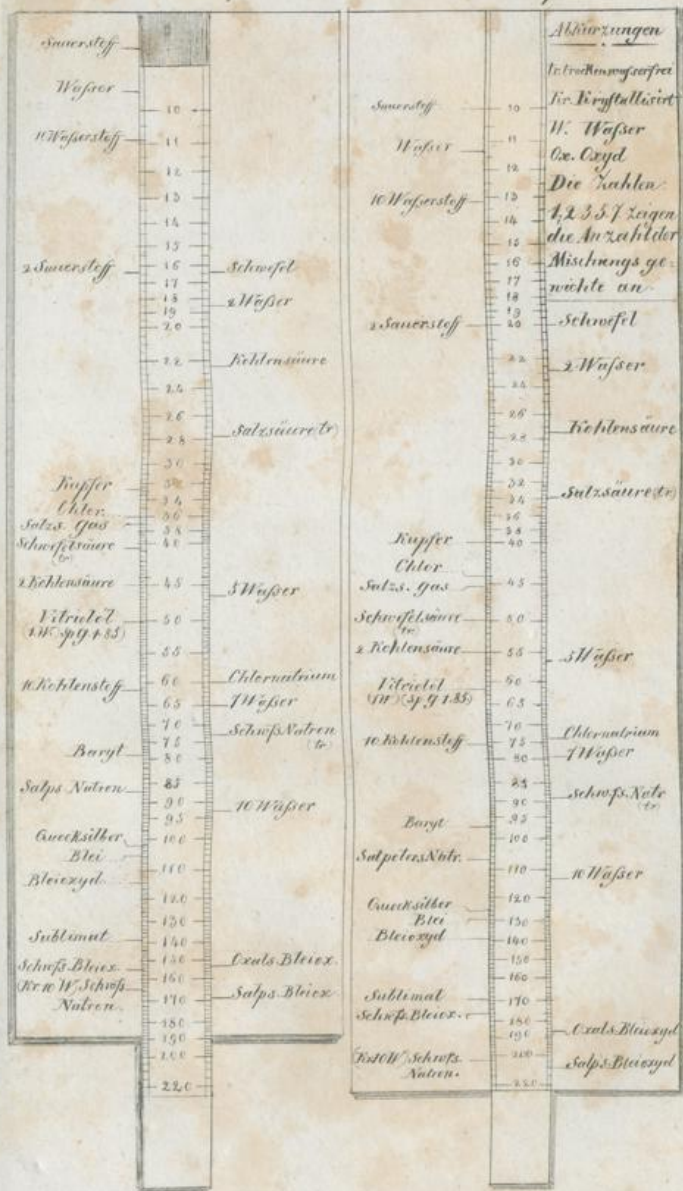
nach unten zu, gar zu klein werden; eine sehr grosse Genauigkeit ist aber bei dem Gebrauch dieser Tafel in chemischen Werkstätten, wozu sie bestimmt ist, auch nicht nöthig. — Andere wollten die Genauigkeit dadurch vermehren, dass sie die Tafel viel grösser machten, wodurch aber ihr Gebrauch sehr beschwerlich wird; ohnediss wird man da, wo grosse Genauigkeit erfordert wird, von einer solchen Tafel keine Anwendung machen, und die kleine Mühe einer Rechnung nicht scheuen.

Ich kann die Lehre von dem Mischungsgewicht nicht verlassen, ohne noch eine kurze Bemerkung beizufügen. Viele Anfänger sind der Meinung, dass zum Verstehen dieser Lehre eigentliche mathematische Kenntnisse erfordert werden, und da sie diese nur zu oft nicht besitzen, so legen sie häufig die ganze Sache, die sie als etwas für sie Unverständliches betrachten, bei Seite. Die Ursache hievon mag wohl zum Theil darinn zu suchen seyn, weil bisweilen diese Lehre mit einem ganz unnöthigen Aufwand von algebraischen Formeln ausgeschmückt dargestellt wird. Wir haben aber gesehen, dass man Nichts braucht, als die *Regel de Tri*, die Jeder kennt, und wenn zum Verstehen der Tafel der chemischen Aequivalente eine Kenntniss von den Logarithmen erfordert wird, so hat dieses mit der Sache selbst nichts zu thun, indem diese Tafel ja blos eine Erleichterung, eine Umgehung des Gebrauchs der *Regel de Tri* bezweckt.

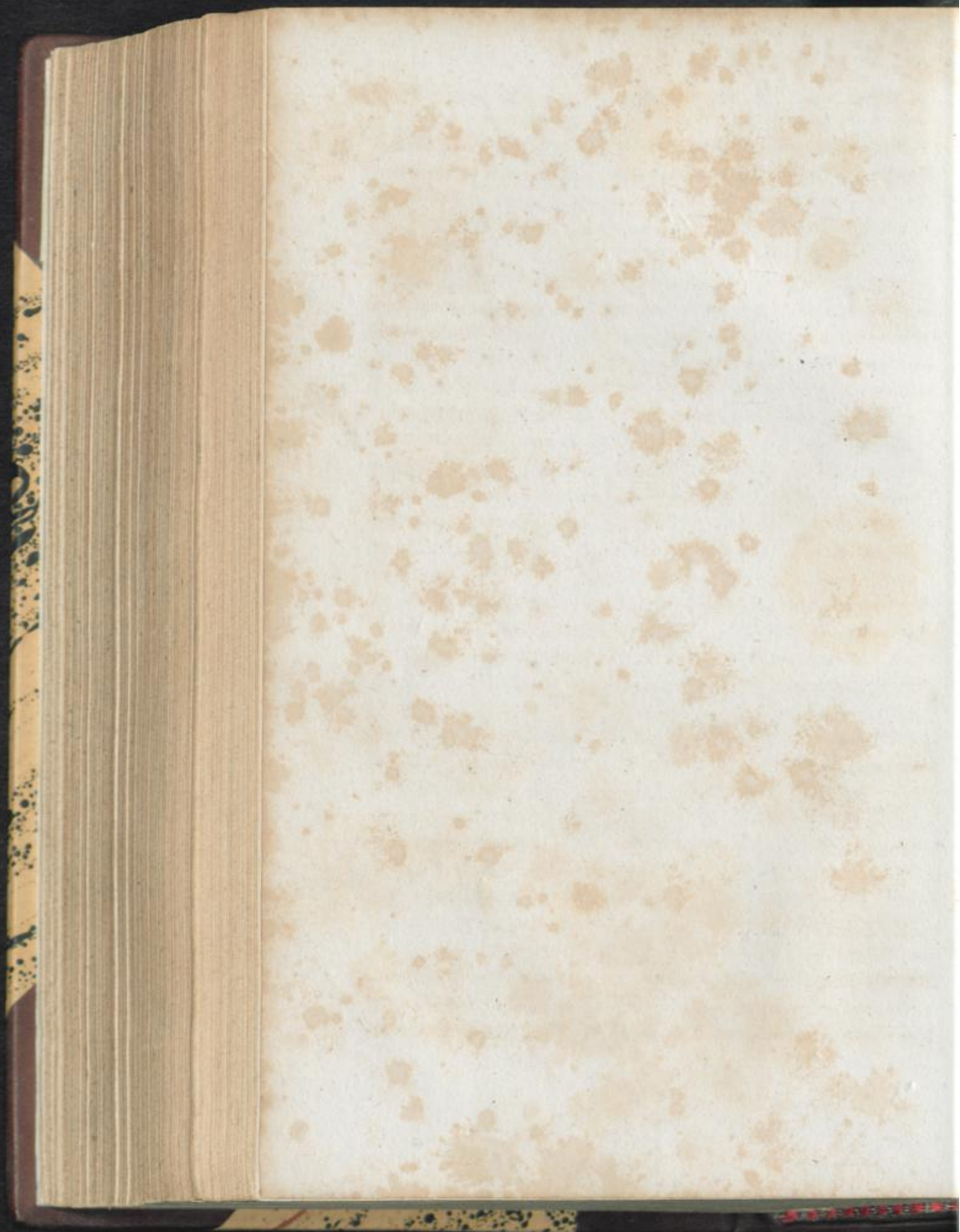
Ein weiterer Umstand, der manchem Anfänger diese Sache erschwert, ist der, dass er oft glaubt, die That-sachen selbst, die der Lehre von dem Mischungsgewicht zu Grunde liegen, gleichsam mathematisch begreifen zu müssen. Das ist freilich ein vergebliches Bestreben, denn das Naturgesetz, welches man mit dem Ausdruck „Mischungsgewicht“ bezeichnet und welches sich aus den That-sachen, nemlich aus den Resultaten einer genauen Untersuchung über die Zusammensetzung der Körper, gleichsam als ein Deus

ex machina, von selbst herausgestellt hat, ist nicht weiter erklärbar, und wir können keine Rechenschaft davon geben, warum es überhaupt existirt und warum nicht Alles auch ganz anders sich verhalten kann. Die atomistische Ansicht gibt übrigens, wie wir gesehen haben, eine gute, ich möchte sagen handgreifliche, Vorstellung von der Sache, und sie ist in dieser Beziehung jedenfalls von grossem Werth; eine wirkliche Erklärung gibt sie nicht, schon insofern, weil sie (vergl. S. 494), in ihrer ganzen Allgemeinheit aufgefasst, die Thatsache, dass sich die Körper im Allgemeinen nur in sehr wenigen Verhältnissen mit einander verbinden, nicht erklärt, und weil man, wenn auch die Erklärung hiervon ihr angemuthet werden sollte, zu neuen Hypothesen seine Zuflucht nehmen müsste, wodurch Nichts gewonnen werden würde.

Wollaston's Tafel der chemischen Äquivalente.



Abbildungen
 In trocknungsfrey
 für Krystallisirt
 W. Wasser
 Ox. Oxyd
 Die Zahlen
 4, 2, 3, 5, 7 zeigen
 die Anzahl der
 Mischungsge-
 wichte an.
 Schwefel
 2 Wasser
 Kohlensäure
 Salzsäure (tr.)
 Kupfer
 Chlor
 Salzs. Gas
 Schwefelsäure
 2 Kohlensäure
 Vitreol
 (10 sp. g. + 35)
 10 Kohlenstoff
 Chloralium
 7 Wasser
 Schwef. Natrien
 Baryt
 Salpeters. Natrien
 Quecksilber
 Blei
 Bleioxyd
 Sublimat
 Schwef. Bleioz.
 10 Wasser
 Schwef. Natrien
 10 Wasser
 Schwef. Natrien



Elektrochemische Theorie; Lehre von der Elektricität und dem Galvanismus.

Man hatte sich früher begnügt, das allgemeine Phänomen der chemischen Verbindung durch den Namen *Verwandtschaft*, *Affinität* zu bezeichnen, ohne durch diese Benennung erwiesener Erscheinungen den Mechanismus selbst, durch welchen dieselben erfolgen, erklären zu wollen. Einige Naturforscher hatten allerdings die Vermuthung ausgesprochen, dass die chemische Verwandtschaft bloß eine besondere Modification der allgemeinen Anziehungskraft (Gravitation, Schwerkraft) sey, und damit eine Zurückführung der erstern auf die letztere für möglich erklärt, während dagegen andere, wie namentlich Newton, die Ansicht äusserten, dass zwischen der chemischen Verwandtschaft und der Gravitation ein ganz wesentlicher Unterschied statt finden müsse. Aus der Nothwendigkeit, eine verschieden grosse Intensität der Verwandtschaft anzunehmen, hatte sich der Begriff von *Wahlverwandtschaft* entwickelt. (Vergl. S. 45.).

Während man sich nun aber im Allgemeinen wenig um die Erklärung des Mechanismus bekümmerte, durch welchen die chemischen Verbindungen erfolgen, so war man dagegen schon längst bemüht, gewisse auffallende Erscheinungen zu erklären, welche die chemischen Verbindungen häufig begleiten, namentlich die Entwicklung von Licht und Wärme, oder den sogenannten *Verbrennungsprocess*. Ich habe (S. 136 ff.) das Wesentliche der sinnreichen Theorie von Stahl angeführt, welcher durch die Annahme eines allgemeinen Principis der Brennbarkeit (Phlogiston) die Entwicklung von Licht und Wärme zu erklären versucht und überhaupt die chemischen Erscheinungen in einen Zusammenhang gebracht

hat. Nachdem Lavoisier die Unhaltbarkeit dieser Hypothese Stahl's erwiesen (vergl. S. 139) und von den Erscheinungen des Brennens der Körper in der Luft, was die Gewichtsverhältnisse betrifft, die genügendste Rechenschaft abgelegt hatte, war er auch nebenbei bemüht, die dabei stattfindende Entwicklung von Wärme und Licht zu erklären; und da das Sauerstoffgas bei seiner Verbindung mit vielen Körpern eine feste Form annimmt, so nahm er an, dass hierbei das Sauerstoffgas die Wärme verliere, welche dem Sauerstoff den elastisch-flüssigen Zustand ertheilt, und dass somit, wenn das Sauerstoffgas mit Körpern zu festen Verbindungen sich vereinigt, Wärme frei werden müsse. Die eigentliche Feuererscheinung, d. h. die mit einer Entwicklung von Licht verbundene Wärmeentwicklung, blieb damit freilich noch unerklärt, wenn man nicht Licht als mit Wärme identisch annehmen und ersteres für eine blosser Steigerung der letzteren halten wollte.

Aber selbst dann, wenn man bloss diejenigen Verbrennungs-Erscheinungen ins Auge fassen wollte, welche sich bei der Verbindung der Körper mit dem Sauerstoffgas einstellen, zeigte sich diese Erklärung als unhaltbar. Wenn z. B. Kohle in Sauerstoffgas verbrennt, so wird ein dem Volumen des verschwindenden Sauerstoffgases gleiches Volumen kohlen-saures Gas gebildet. Von der bei diesem Verbrennen entwickelten Wärme würde sich Rechenschaft ablegen lassen, wenn die spezifische Wärme des kohlen-sauren Gases viel geringer wäre, als die des Sauerstoffgases, d. h. wenn ein gewisses Volumen von kohlen-saurem Gas, um von einem bestimmten Grad der Temperatur, auf einen gleichfalls bestimmten höheren Grad der Temperatur erhitzt zu werden, eine viel geringere Quantität von Wärme erforderte, als ein gleich grosses Volumen von Sauerstoffgas: in diesem Fall könnte nicht die ganze Wärmemenge, welche das Sauerstoffgas bei seiner Verbindung mit der Kohle her-

gibt, dazu verwendet werden, das gebildete kohlen-saure Gas auf demselben Grad der Temperatur zu erhalten, auf welchem sich das Sauerstoffgas befand, sondern es müsste ein Theil derselben frei werden. Auf diese Weise erklärte man sich auch die Sache zu einer Zeit, als man noch keine richtige Kenntniss von der specifischen Wärme der Gasarten hatte. Wenn man aber gleich auch noch jetzt keine ganz genaue Kenntniss von der specif. Wärme der Gase besitzt, so lässt sich doch mit Bestimmtheit behaupten, dass die grosse Wärmemenge, welche bei der Verbindung der Kohle mit dem Sauerstoffgas frei wird, aus einer Verschiedenheit der specif. Wärme des Sauerstoffgases und des kohlen-sauren Gases nicht erklärt werden könne,

Einen noch weit schlagenderen Beweis aber dafür, dass die beim Brennen der Körper in Sauerstoffgas entwickelte Wärme nicht in der Flüssigkeitswärme der sich verbindenden Körper und in einer Veränderung in der specifischen Wärme ihren Grund haben könne, liefert die Verbrennung des Wasserstoffgases. Setzt man die specifische Wärme von 100 Th. Wasser = 100, so ist nach den Versuchen von Delaroché und Bérard die specif. Wärme von 100 Th. Wasserstoff = 329.36, von 100 Th. Sauerstoff = 23.61. 100 Th. Wasser bestehen aber aus 11.1 Th. Wasserstoff und 88.9 Th. Sauerstoff: die specif. Wärme jener 11.1 Wasserstoff wird mithin durch die Zahl $329.36 \times \frac{11.1}{100} = 36.56$, und die specif. Wärme der 88.9 Sauerstoff durch die Zahl $23.61 \times \frac{88.9}{100} = 20.99$ ausgedrückt. Die specif. Wärme von so viel Gewichtstheilen Wasserstoff sammt der specif. Wärme von so viel Gewichtstheilen Sauerstoff, als zur Bildung von 100 Gewichtstheilen Wasser erfordert wird, ist mithin nur = $36.56 + 20.99 = 57.55$, während die specif. Wärme von 100 Gewichtstheilen Wasser = 100 ist. Eine Aende-

nung in der specifischen Wärme kann daher nicht die Ursache der bei der Verbindung des Wasserstoffs mit dem Sauerstoff entwickelten Wärme seyn, indem die specifische Wärme des gebildeten Wassers viel grösser ist, als die Summe der specif. Wärme des in die Verbindung eingehenden Wasserstoffs und Sauerstoffs, und daher aus diesem Grunde vielmehr ein bedeutender Grad von Kälte hervorgebracht werden sollte. Auch kann man die Ursache dieser entwickelten Wärme nicht darinn suchen, dass bei der Verbindung des Wasserstoffs mit dem Sauerstoff diese Gase in tropfbarflüssiges Wasser sich verwandeln, und so der Wärmestoff frei werde, welcher denselben die Gasform ertheilt hatte: denn das gebildete Wasser ist in dem Moment seiner Entstehung nicht tropfbar-flüssiges Wasser, sondern durch die entwickelte Hitze zu einem viel grösseren Volumen ausgedehntes Wassergas, als das Volumen war, welches die beiden Gase vor ihrer Verbindung eingenommen hatten, und dieses Wassergas wird erst durch die Abkühlung von Seiten der umgebenden Körper zu tropfbar-flüssigem Wasser verdichtet.

Wenn nun aber die angeführte Erklärungsart nicht einmal haltbar ist da, wo es sich von dem Brennen der Körper in der Luft handelt und wo man, wenigstens in vielen Fällen, von der Wärme, welche dem Sauerstoff Gasform ertheilt und welche frei werden muss, wenn derselbe diese Gasform verliert, eine Stütze für diese Erklärung zu erhalten hoffen durfte, so hält sie noch weniger Stich bei denjenigen Feuerentwicklungen, die in Folge chemischer Verbindungen fester oder tropfbar-flüssiger Körper sich einstellen. Feuerentwicklungen finden nemlich überhaupt da statt, wo Körper sich begierig mit einander verbinden: sie sind nicht auf die Verbindungen der Körper mit dem Sauerstoffgas beschränkt, ungeachtet sie bei diesen allerdings in der Regel besonders lebhaft sind. Es ist eine alte Erfahrung, dass wenn

ein Gemeng von Schwefel und Kupfer, bei abgehaltener Luft, mässig erhitzt wird, die Masse plötzlich ins Glühen kommt, und zwar in dem Augenblick, in welchem die chemische Verbindung vor sich geht und Schwefelkupfer gebildet wird. Solche Feuerentwicklungen stellen sich überhaupt bei sehr vielen Verbindungen fester und tropfbar-flüssiger Körper mit einander, wie bei den Verbindungen des Schwefels, Selen, Phosphors, Broms, Jods, mit Metallen u. s. f. ein, und man bemerkt sie nicht bloß bei den Verbindungen der Elemente untereinander, sondern auch bei der Verbindung einiger zusammengesetzter Körper, wiewohl minder häufig und in der Regel weniger lebhaft, weil zusammengesetzte Körper im Allgemeinen ein schwächeres Bestreben zeigen, weitere Verbindungen einzugehen, als dieses bei chemisch einfachen Körpern der Fall ist; so verbinden sich Bittererde mit Vitriolöl, Baryt mit Wasser, unter Erglühen. Man bemerkt sogar Feuererscheinungen bei *bereits gebildeten* Verbindungen, ohne dass dieselben irgend eine materielle Veränderung erleiden: so kommt der Gadolinit (ein aus kieselaurer Yttererde, Ceriumoxydul und Eisenoxydul bestehendes Mineral) auf einmal ins Glühen, wenn er mässig erhitzt wird, er gewinnt und verliert dabei nichts am Gewicht und die einzige Aenderung, die er erleidet, ist die, dass nach dieser Feuerentwicklung die Verbindung seiner Bestandtheile eine innigere geworden ist, sofern wenigstens eine Trennung derselben mittelst Säuren, die vorher sehr leicht erfolgte, nun sehr erschwert sich zeigt und nur mit Hülfe der Siedhitze und sehr concentrirter Säuren bewerkstelligt werden kann. Aehnliche Beispiele bieten noch mehrere andere, binär oder mehrfach zusammengesetzte, Verbindungen dar: immer zeigt sich die Verbindung nach erfolgter Feuerentwicklung schwieriger zersetzbar.

Aus dem Bisherigen ergibt sich, dass die Feuerentwicklungen, welche sich bei den chemischen Verbindungen der

Körper so häufig zeigen, weder aus einer Aenderung in der specifischen Wärme, noch aus einer Entbindung von Wärme bei verändertem Aggregationszustand der Körper sich erklären lassen, und man ist daher genöthigt, sich nach einer andern Erklärungsart umzusehen. Der Umstand, dass diese Feuerentwicklungen um so lebhafter sind, je inniger die chemischen Verbindungen sind, bei deren Bildung sie sich zeigen, lässt ahnen, dass der Mechanismus, welcher die chemische Verbindung der Körper bewirkt und jene Feuerentwicklungen in einer gemeinschaftlichen Ursache begründet seyn möchten, und dass also, wenn es gelingen würde, Rechenschaft von den genannten Feuerentwicklungen zu geben, damit auch die Kraft, welche die chemischen Verbindungen bewirkt, erklärt, d. h. auf andere bekannte Kräfte zurückgeführt werden könnte.

Schon vor längerer Zeit war die Vermuthung geäußert worden, dass die Elektrizität und das Feuer in einer nahen Beziehung zu einander stehen; man hatte Metalldrähte, durch welche man elektrische Schläge gehen liess, glühen, schmelzen, sich oxydiren, leicht entzündliche Körper, wie Phosphor, Terpentinöl, Aether, Schiesspulver u. s. f. durch elektrische Schläge sich entzünden sehen und konnte also wohl auf den Gedanken kommen, dass auch das Feuer, d. h. die durch die gewöhnlichen Verbrennungen an der Luft hervorgebrachte Licht- und Wärme-Entwicklung eigentlich ein elektrisches Phänomen seyn möchte. Diese Ansicht fand jedoch erst dann allgemeineren Eingang, nachdem die besondere Erregungsart der Elektrizität, welche man die *galvanische* oder *voltasche* nennt, entdeckt worden war. Jetzt konnte man die Feuerentwicklungen, welche beim Durchschlagen von elektrischen Funken nur auf einen Augenblick sich zeigen, längere Zeit andauernd erhalten, da bei dieser neuen Art der Elektrizitäts-Erregung die Elektrizität in einer continuirlichen Strömung sich entladet.

Man sah nun Metalldrähte, die man in den Kreis der voltaschen Säule brachte, stundenlange fortglühen und beim Zutritt der Luft sich oxydiren; man sah Kohle im luftleeren Raum weissglühen, gerade wie wenn sie in Sauerstoffgas verbrennt: die Feuererscheinung war in beiden Fällen die gleiche und der Unterschied blos der, dass in dem ersten Fall, bei der Entladung der Elektricitäten durch die Kohle, diese letztere keine wesentliche Veränderung, namentlich keinen Gewichtsverlust erlitt, während sie in dem andern Fall, beim Brennen in Sauerstoffgas, als Kohle verschwunden und in kohleensaures Gas, durch ihre Verbindung mit dem Sauerstoff, verwandelt ward.

Wenn die Feuerentwicklung bei der Entladung der Elektricitäten es wahrscheinlich macht, dass auch die Feuerentwicklung, die im Gefolge chemischer Verbindungen sich einstellt, ein elektrisches Phänomen sey, so gibt es jetzt noch andere höchst wichtige Thatsachen, auf welche namentlich die galvanische Elektricität geführt hat, die es in hohem Grade wahrscheinlich machen, dass auch die Affinität selbst, d. h. die Kraft, welche die chemischen Verbindungen bewirkt, elektrischer Natur sey. Durch die Einwirkung der galvanischen Elektricität auf zusammengesetzte Körper nemlich werden die meisten von diesen in ihre Bestandtheile zerlegt: zusammengesetzte Verbindungen erster Ordnung zerfallen dabei in die Elemente, aus denen sie bestehen, zusammengesetzte Verbindungen höherer Ordnungen dagegen gewöhnlich zunächst blos in zusammengesetzte Verbindungen niedererer Ordnungen, und der eine Bestandtheil, sey es nun ein Element oder ein zusammengesetzter Körper, sammelt sich dabei immer an dem positiven Pol der voltaschen Säule, der andere am negativen an.

So wird das Wasser in Wasserstoffgas und Sauerstoffgas, Kali in Kalium und Sauerstoffgas zersetzt, der Wasserstoff und das Kalium sammeln sich am negativen, der

Sauerstoff am positiven Pol an; so werden Salze in Säure und Basis, oder in Säure, Sauerstoffgas und Metall zersetzt, wenn bei geringer Affinität des Metalls zum Sauerstoff, die Basis selbst eine Zersetzung erleidet: Säure und Sauerstoff erscheinen am positiven, Basis oder Metall am negativen Pol. Ist die Intensität der Elektrizität eine geringe, so erfolgt keine Zersetzung, so wie auch keine Zersetzung erfolgt, wenn man auf einen zusammengesetzten Körper einen andern Körper einwirken lässt, der zu dem einen der Bestandtheile des ersteren nur eine geringe Affinität hat, und innige chemische Verbindungen lassen sich nur durch die Einwirkung einer sehr intensiven Elektrizität zersetzen, gerade wie sie auch nur durch die Einwirkung von Körpern zersetzt werden können, die zu dem einen ihrer Bestandtheile eine sehr starke Affinität haben. Es fragt sich nun: ist es wirklich wahrscheinlich, dass die Kraft, welche die chemischen Verbindungen bewirkt, (Affinität), elektrischer Natur sey, d. h. dass die chemische Verbindung der Körper dadurch bewirkt werde, dass in dem Moment, in welchem die Verbindung zweier Körper, elementarischer oder zusammengesetzter, erfolgt, die Atome des einen Körpers positive und die des andern negative Elektrizität annehmen, dass also die Anziehung der beiderlei Arten von Atomen, d. h. die chemische Verbindung, in der Anziehung der entgegengesetzten Elektrizitäten begründet sey, womit sie begabt sind; dass die Trennung chemischer Verbindungen durch die Elektrizität, namentlich durch die der voltaschen Säule, dadurch erfolge, dass das positiv elektrisirte Atom von der Elektrizität des negativen Pols der Säule stärker angezogen wird, als von dem negativ elektrisirten und ebenso das negativ elektrisirte Atom von der Elektrizität des positiven Pols der Säule stärker angezogen wird, als von dem positiv elektrisirten Atom; dass endlich auch die Feuerentwicklung, welche die chemischen Verbindungen begleitet, in einer Verbindung der entgegenge-

setzten Elektricitäten der sich mit einander verbindenden Atome begründet sey, einer Verbindung, die, wie uns aus den Erscheinungen der gemeinen und der galvanischen Elektricität bekannt ist, eine Feuerentwicklung im Gefolge hat.

Ehe wir uns in eine Erörterung dieser Fragen einlassen können, ist es nöthig, einen Umriss der Lehre von der Elektricität zu geben, wobei wir uns bei der sogenannten galvanischen Elektricität besonders lange aufhalten werden, weil diese für die chemische Theorie bei weitem die reichhaltigste Ausbeute gibt.

Lehre von der Elektrizität *).

Man kann sich die Elektrizität als eine höchst feine, unwägbare, elastische Flüssigkeit vorstellen, über deren Natur zwei verschiedene Ansichten aufgestellt worden sind.

Nach der einen Ansicht gibt es nur ein einziges elektrisches Fluidum, von welchem eine gewisse Menge in allen Körpern sich befindet, um ihren sogenannten natürlichen Zustand zu bilden, d. h. den Zustand, in welchem an ihnen keine elektrische Erscheinungen wahrnehmbar sind. Erst wenn die Körper entweder mehr elektrisches Fluidum erhalten, als sie in ihrem natürlichen Zustand besitzen, oder wenn sie einen Theil desselben verlieren, zeigen sich an ihnen die elektrischen Erscheinungen: Ueberschuss des elektrischen Fluidums bringt das hervor, was man *Glas-Elektrizität* oder *positive Elektrizität*, Abnahme das, was man *Harz-Elektrizität* oder *negative Elektrizität* nennt, und die Benennung *positive* und *negative Elektrizität* bezieht sich ursprünglich auf diese Theorie, welche ein einziges elektrisches Princip annimmt, und welche man nach Franklin die *franklinsche Theorie* oder die *Theorie der Unitarier* nennt.

Nach der andern Ansicht gibt es zwei ihren Eigenschaften nach sehr ähnliche, und doch in ihrem Verhalten zu einander selbst gerade entgegengesetzte elektrische Fluida, welche, indem sie sich mit einander in dem gehörigen

*) Da sich die Theorie der chemischen Verbindungen hauptsächlich auf die Lehre von der Elektrizität stützt, so glaubte ich diese Lehre hier um so weniger ganz umgehen zu dürfen, als ich nicht selten die Erfahrung machen musste, dass die Studirenden der Chemie nicht einmal mit den Principien derselben gehörig bekannt sind.

gen Verhältniss verbinden, den sogenannten natürlichen Zustand, d. h. denjenigen Zustand hervorbringen, in welchem sich keine elektrische Erscheinungen wahrnehmen lassen. Die eine dieser elektrischen Flüssigkeiten nennt man *positive*, die andere *negative* Elektricität, mehr um sie von einander zu unterscheiden, als dass man diesen Benennungen einen reellen Werth beilegen wollte, wie er ihnen nach der ersten Ansicht wirklich beigelegt werden muss *). Man hat diese Theorie die Symmer'sche oder *dualistische Theorie* genannt.

Ungeachtet die Franklinsche Theorie durch grössere Einfachheit sich empfiehlt, und nach ihr die elektrischen Erscheinungen ebenfalls erklärt werden können, und ungeachtet es keinen positiven Beweis gibt, der für die physische Realität der einen oder der andern der beiden Ansichten spräche, so ist jedenfalls die dualistische Theorie für die Entwicklung der Beziehung der Elektricität zu den chemischen Erscheinungen besser geeignet, und ich werde daher diese Theorie bei den künftigen Erörterungen zu Grunde legen.

Da es nach der dualistischen Theorie zwei verschiedene elektrische Fluida gibt, die, wenn sie sich in gehörigen Verhältnissen mit einander verbinden, den Zustand der Körper hervorbringen, in welchem keine elektrische Erscheinungen wahrgenommen werden, so können wir uns diese so mit einander verbundenen Fluida als ein einziges aus den beiden Fluidis zusammengesetztes Fluidum vorstellen, wel-

*) Die Benennung positive, oder + Elektricität, und negative oder — Elektricität lässt sich auch in dieser Ansicht insofern rechtfertigen, als beide Elektricitäten durch ihre Verbindung mit einander im gehörigen Verhältniss, sich gegenseitig neutralisiren, und einen in Beziehung auf elektrische Erscheinungen indifferenten Zustand hervorbringen.

ches keine elektrischen Erscheinungen äussert, und welches wir *Elektricum* nennen wollen. Wir können dieses Elektricum einem neutralen Salz vergleichen: es wird durch verschiedene Veranlassungen in seine Bestandtheile, d. h. in positive und negative Elektricität zersetzt, wie ein neutrales Salz in Basis und Säure zersetzt werden kann. Nicht das Elektricum selbst, sondern erst diese Bestandtheile des Elektricums offenbaren elektrische Erscheinungen, welche in Anziehungen und Abstossungen bestehen, so dass Körper, welche dieselbe Art von Elektricität (beide positive oder beide negative) besitzen, einander abstossen, während Körper, die mit verschiedenen Arten von Elektricität beladen sind, einander anziehen. Um diese Abstossungs- und Anziehungs-Erscheinungen bemerkbar zu machen, müssen beide Körper leicht beweglich seyn: ist es nur der eine derselben, so kann nur dieser von dem andern angezogen oder abgestossen werden.

Das Elektricum kann, wie schon bemerkt wurde, auf verschiedene Arten in seine Bestandtheile zersetzt und es können daher elektrische Erscheinungen auf verschiedene Weise hervorgebracht werden.

Elektricitäts - Entwicklung durch diejenige mechanische Einwirkung der Körper auf einander, wie sie beim Reiben statt findet.

Die gewöhnlichste Art, das Elektricum zu zersetzen, ist die, dass man zwei Körper an einander reibt; immer nimmt dabei der eine Körper positive, der andere negative Elektricität an. Wie durch das Reiben das Elektricum zersetzt werde, ist gänzlich unbekannt, auch hängt es zum Theil von sehr unbedeutenden Umständen ab, welche besondere Art von Elektricität ein Körper durchs Reiben erhält, denn

denn er wird nicht nur, wenn er mit einem andern Körper gerieben positiv elektrisch wird, durch Reibung mit einem dritten negativ elektrisch werden können, sondern er wird auch, wenn er z. B. erwärmt wird oder nicht, wenn seine Oberfläche polirt ist oder nicht, mit einem und demselben Körper gerieben, bald positive bald negative Elektrizität annehmen; ja er wird sogar, wenn er mit einem ihm ganz gleichartigen Körper gerieben wird, elektrisch werden können und zwar, je nach verschiedenen äusseren Umständen, bald positiv, bald negativ. — So wird glattes Glas mit einem Wollenzeug gerieben, positiv, mit einem Katzenfell aber gerieben, negativ elektrisch; mattes Glas dagegen wird durch Reiben mit Wollenzeug negativ elektrisch. Reibt man eine Scheibe glattes Glas an eine Scheibe mattgeschliffenes, so wird die erstere positiv, die letztere negativ elektrisch; reibt man zwei weissseidene Bänder, die man von demselben Stück abgeschnitten hat, kreuzweise über einander, so dass das eine nach und nach seiner ganzen Länge nach reibt, während das andere blos an einer kleinen Stelle gerieben wird, so nimmt ersteres immer die positive, letzteres die negative Elektrizität an; wird aber erstes Band vorher stark erhitzt und dauert die Reibung nur so kurze Zeit, dass sich der Temperaturunterschied zwischen ihm und dem andern Band in beträchtlichem Grad erhält, so wird hierdurch der Einfluss der Reibungsart überwogen, und das erstere Band wird jetzt negativ, das letztere positiv elektrisch werden. — Das einzige allgemeine Gesetz für diese Erscheinungen ist aber folgendes: *der reibende und der geriebene Körper nehmen immer entgegengesetzte Elektrizitäten an, der eine die positive, der andere die negative.* Es gilt ferner der Erfahrung nach folgendes allgemeine Gesetz. Wenn der Körper A mit dem Körper B gerieben $+E.$ annimmt, (B mithin $-E.$), der Körper B aber mit dem Körper C gerieben ebenfalls $+E.$ annimmt (C folglich $-E.$), so nimmt um so mehr, wenn A mit C gerieben wird, A $+E.$, C $-E.$ an.

Die beiden durch Reibung hervorgerufenen Elektrizitäten

sind, wie schon bemerkt wurde, ihren Eigenschaften nach einander vollkommen ähnlich; zwei mit positiver Elektrizität beladene, bewegliche Körper fliehen einander, stossen einander ab, gerade wie zwei mit negativer Elektrizität beladene Körper einander abstossen; positive und negative Elektrizität sind aber einander insofern entgegengesetzt, als sie ein Bestreben zeigen, einander gegenseitig zu zerstören, indem sie sich durch ihre Verbindung mit einander zu indifferentem Elektricum neutralisiren.

Leiter der El., Nichtleiter, Halbleiter.

Die Elektrizität *) zeigt sich in ihrem Verhalten zu verschiedenen Körpern sehr verschieden. — Einige Körper setzen der Verbreitung derselben durch ihre eigene Substanz keinen merklichen Widerstand entgegen, man nennt solche Körper *Leiter*; andere Körper dagegen führen die Elektrizität nicht selbst fort, verbreiten sie nicht durch ihre eigene Substanz, *Nichtleiter*, oder *Isolatoren*, weil sie, wenn sie elektrisirten Leitern als Unterlage dienen, dieselben von jeder Gemeinschaft mit Leitern, die ihnen Elektrizität entziehen würden, abschneiden. Es gibt übrigens weder einen absoluten Leiter noch einen absoluten Nichtleiter, d. h. es gibt keinen Körper, der der Verbreitung der Elektrizität gar keinen, oder einen unüberwindlichen Widerstand leistete, und es gibt Körper, die sowohl schlechte Leiter als schlechte Nichtleiter sind: solche Körper werden *Halbleiter* genannt. Alle Metalle sind Leiter und zwar sehr vorzügliche; ebenso gehören zu den Leitern das Wasser, überhaupt die meisten tropfbaren Flüssigkeiten, daher auch alle, Wasser oder Salzaufösungen enthaltende, Körper, wie Thiere, frische Pflan-

*) Mit dem Wort Elektrizität bezeichnet man irgend einen der beiden Bestandtheile des Elektricums, d. h. den positiv oder den negativ elektrischen, welcher durch die Zersetzung des Elektricums, z. B. mittelst Reibung, frei gemacht wurde.

zen, der feuchte Erdboden u. s. f., verschiedene Dämpfe, namentlich Wasserdämpfe, daher feuchte Luft die El. leitet, während trockene Luft ein Nichtleiter ist.

Zu den Nichtleitern gehören die trockenen Gummiarten und Harze, wie Gummilack, Bernstein u. s. f., Schwefel, Glas, überhaupt alle Verglasungen, die meisten Edelsteine, Seide, Wolle, Haare, Federn, trockenes Papier, alle trockenen Gasarten, Oele. Viele sonst gut leitende Substanzen werden durchs Austrocknen, so wie viele sonst gut isolirende Substanzen durch Feuchtigkeit zu Halbleitern, so getrocknetes Holz, feuchtes Glas u. s. f.

Die Wärme zeigt theils an und für sich, theils insofern sie die Körper aus dem starren Zustand in den tropfbarflüssigen Zustand versetzt, einen sehr merkwürdigen Einfluss auf die Leitungsfähigkeit für Elektrizität. Die Metalle leiten die El. weniger gut, wenn sie erhitzt werden, als wenn sie kalt sind. Das Schwefelsilber dagegen leitet die El. sehr gut, so lange es heiss ist, sehr schlecht, wenn es kalt ist; ebenso gewinnen Gasarten, wenn sie erhitzt werden, an Leitungsfähigkeit für El., und sie würden wahrscheinlich noch mehr gewinnen, wenn man sie zu gleicher Zeit zusammendrückte und verdichtete. Sehr viele Körper leiten die El. in starrem Zustand sehr wenig, leiten sie aber sehr gut, wenn sie durch Wärme in den tropfbarflüssigen Zustand versetzt werden, wobei sie dann zugleich gewöhnlich eine Zersetzung in ihre Bestandtheile erleiden, so dass es scheinen könnte, die Leitungsfähigkeit hänge von der Zersetzbarkeit ab. So leitet Eis die El. fast gar nicht, während sie Wasser ziemlich gut leitet; eine Menge von Oxyden, von Chlor-, Jod-, Fluor-, Cyan-, Schwefel- Verbindungen, eine Menge von Salzen leiten die El. in starrem Zustand fast gar nicht, dagegen sehr gut in tropfbarflüssigem Zustand, in welchen sie durch Erhitzung versetzt werden, wobei sie eine Zersetzung in ihre Bestandtheile erleiden,

Eine blosse Erweichung, selbst ein syrupartiges Flüssigwerden, ist jedoch nicht hinreichend, solche Körper leitend zu machen, sondern es wird ein vollkommen flüssiger Zustand erfordert, wenn eine bemerkbare Leitungsfähigkeit für El. hervorgerufen werden soll. Hieraus ergibt sich ein merkwürdiger Gegensatz zwischen der Fähigkeit solcher Körper, die Elektrizität zu leiten und zwischen ihrer Fähigkeit, die Wärme zu leiten. So wie nemlich die starre Substanz flüssig wird, verliert sie fast ganz das Vermögen der Wärmeleitung, gewinnt aber in hohem Grade das der Elektrizitätsleitung, so wie sie aber in den starren Zustand zurückkehrt, bekommt sie die Fähigkeit der Wärmeleitung wieder und verliert die der El. Leitung. Man kennt auch einen Körper, das Quecksilberiodid, welcher sich im starren Zustand als isolirend und im flüssigen als leitend erweist, *ohne, wie es scheint, in letzterem Zustand eine Zersetzung zu erleiden.* Auch gibt es mehrere Körper, die weder im festen, noch im flüssigen Zustand die El. leiten, ungeachtet sie Elemente enthalten, von denen man glauben sollte, dass sie sich zu den entgegengesetzten Polen begeben, und desswegen, wie wir später erst erörtern können, die El. leiten würden.

Wenn man einen elektrisirten Leiter mit der Hand berührt, so verliert er augenblicklich alle Elektrizität, weil sie frei auf seiner Oberfläche gegen die Hand sich bewegt und durch diese und den Körper der ganzen Erdoberfläche sich mittheilt. Anders verhalten sich die Nichtleiter: diesen kann man durch die Hand nur diejenige Elektrizität entziehen, welche an der berührten Stelle haftet, weil sie sich auf seiner Oberfläche nicht frei gegen die berührte Stelle zu bewegen kann; man muss, um einem solchen Körper die Elektrizität ganz zu entziehen, denselben an sehr vielen, doch nicht an allen Stellen berühren, weil es, wie schon bemerkt wurde, keinen absoluten Nichtleiter gibt. Wenn man daher mit einem Leiter, z. B. einem Metallstab, den man in der Hand hält, einen Nichtleiter

reibt, so kann ersterer durch das Reiben keine Elektrizität erhalten, weil sie durch die Hand und den Körper sogleich abgeleitet wird; fasst man aber den Leiter nicht unmittelbar mit der Hand, sondern an einem recht trockenen Handgriff aus Harz oder Glas, den man daran befestigt hat, und reibt ihn wie zuvor, ohne ihn aber mit etwas Anderem, als mit dem Reibzeug zu berühren, so wird er wirklich durch das Reiben elektrisch. — Ehmals nannte man irrigerweise die Nichtleiter *idioelektrische*, d. h. an sich elektrische Körper, die Leiter dagegen *anelektrische*, d. h. unelektrische Körper, weil man glaubte, dass nur die ersteren fähig seyen, durch Reiben elektrisch zu werden, während die letzteren blos die durch Reiben idioelektrischer Körper entwickelte Elektrizität durch Mittheilung anzunehmen vermögen.

Die Elektrizität scheint an der Oberfläche der Leiter nur durch den Druck der Luft festgehalten zu werden, denn wenn man einen elektrisirten Leiter, der durch Unterlagen von Glas oder Siegellack isolirt ist, unter den Recipienten der Luftpumpe bringt, so verliert er bei einem gewissen Grad der Luftverdünnung alle Elektrizität, indem diese mit einem bläulichten Licht nach allen andern Leitern ausströmt, durch welche sie mit dem Erdboden in Gemeinschaft kommen kann. Bei einem unter ähnliche Umstände versetzten elektrisirten Nichtleiter ist dieses zwar auch der Fall, aber die Elektrizität entweicht aus einem solchen weit langsamer. Sie scheint daher an der Oberfläche der Nichtleiter nicht blos durch den Druck der Luft, sondern ausserdem durch eine Art von Adhäsion festgehalten zu werden, die übrigens wohl auch bei den Leitern (insofern es keine absolute Leiter giebt), nur in weit geringerem Grade, in Betracht kommt.

Bei der Elektrizitäts-Erregung durch Reiben ist noch der sehr wesentliche Umstand zu berücksichtigen, dass wenn *beide* aneinander geriebene Körper isolirt werden, die Menge der entwickelten Elektrizität nur sehr gering ist. Soll

der eine der Körper einen viel höheren Grad von Elektrizität annehmen, so darf der andere Körper nicht isolirt seyn, sondern muss mit dem Boden (durch Metalldrähte) in leitende Verbindung gesetzt werden. Man erhält freilich auf diese Weise nur die eine Art von Elektrizität: will man auch die andere Art erhalten, so muss der Körper, der vorher isolirt war, mit dem Boden in leitende Verbindung gesetzt und nun der andere isolirt werden. — Die Ursache hiervon steht offenbar mit dem Mechanismus, durch welchen die Elektrizität durch Reiben in den Körpern hervorgerufen wird, in einem engen Zusammenhang; diesen Mechanismus kennen wir aber nicht und vermögen also auch nicht, diesen Umstand befriedigend zu erklären. Wir können uns die Sache ungefähr so vorstellen. Wenn zwei isolirte Körper A und B durch Reiben an einander, der eine A, $+e$, der andere B, $-e$ erhalten haben, so behält der Körper A seine $+e$, und der Körper B seine $-e$, ungeachtet die Elektrizität, sey es nun positive oder negative, sobald sie einmal hervorgerufen ist, vermöge der ihr inwohnenden Repulsivkraft, (denn positive El. stösst positive, negative El. negative ab) ein Bestreben zeigt, von dem Körper aus, auf welchem sie sich befindet, auf andere denselben berührende Körper sich zu verbreiten, die $+e$ des Körpers A also auf den Körper B, die $-e$ des Körpers B auf den Körper A theilweise übergehen sollte, und ungeachtet dieser Uebergang durch die Anziehungskraft der $+e$ des Körpers A gegen die $-e$ des Körpers B befördert werden sollte. Dennoch aber erfolgt kein Uebergang, sondern A behält seine $+e$, B seine $-e$. Die Kraft also, welche die Zersetzung des Electricums bewirkt, muss auch noch nach dieser Zersetzung fortwirken, und sowohl die Repulsivkraft der $+e$ von A und der $-e$ von B, als die Anziehungskraft der $+e$ von A gegen die $-e$ von B überwinden. Diese zu überwindenden Kräfte müssen aber die Kraft, welche beim Reiben Elektrizität entwickelt, selbst schwächen, und letztere würde mehr Elektrizität zu entwickeln vermögen, wenn sie die genannten Hindernisse nicht zu besiegen hätte. Dieses ist aber, wenigstens theilweise, der Fall, wenn der eine der beiden Körper, z. B. B, beim Reiben nicht isolirt wird. Ist nem-

lich B mit dem Boden in leitender Verbindung, so wird seine durch Reiben entwickelte $-e$ augenblicklich abgeleitet: die Kraft, welche die Elektricitäten beim Reiben der Körper A und B entwickelt, hat daher nicht mehr die Anziehungskraft der $-e$ von B gegen die $+e$ von A, und auch nicht mehr die Repulsivkraft der $-e$ von B, vermöge welcher diese $-e$ in den Körper A überzutreten strebt, zu überwinden, indem diese $-e$ ungehindert in den Boden übertreten kann. Hieraus erklärt sich also, warum jetzt A mehr $+e$ beim Reiben annimmt, als früher, so lange B isolirt war.

Uebrigens scheint es an sich klar zu seyn, dass jeder Körper seiner Natur nach nur ein endlicher Quell von Elektricität seyn kann, dass also, wenn beide Körper isolirt sind, der Elektricitätsentwicklungs-Process bald eine Grenze erreichen, ins Unendliche aber fortdauern müsse, wenn der eine der beiden Körper in leitender Verbindung mit dem Boden steht, der beständig neues Elektricum zur Zersetzung zuführt.

Mittheilung der Elektricität.

Die durch Zersetzung des Elektricums auf irgend eine Weise, z. B. durch Reiben, freigewordene ($+$ oder $-$) Elektricität lässt sich ändern, nicht elektrisirten Körpern dadurch, dass man dieselben mit dem elektrisirten Körper berührt, *mittheilen*. Die Mittheilung ist also eine weitere Art, einen nicht elektrisirten Körper elektrisch zu machen. Hauptsächlich sind es Leiter, welche sich zur Annahme der Elektricität durch Mittheilung eignen, weil sich die Elektricität sogleich auf ihrer ganzen Oberfläche verbreitet: Nichtleiter nehmen sie nur an dem Punkt an, an welchem sie mit dem elektrisirten Körper in Berührung kommen; sollen sie eine merkbare Elektricität durch Mittheilung annehmen, so müssen sie mit dem elektrisirten Körper an vielen Punkten in Berührung kommen. Der elektrisirte Körper verliert durch die Mittheilung so viel von seiner Elektricität, als er mitgetheilt hat; ist er selbst ein Leiter, so vertheilt sich dieser Verlust über den ganzen Körper: ist er ein Nichtleiter, so

erleidet nur die berührte Stelle einen Verlust an Elektrizität.

Man hat gefunden, dass sich die Elektrizität *blos auf der Oberfläche der Körper verbreitet*, und nicht in ihr Inneres eindringt; es ist also in Beziehung auf die Menge von Elektrizität, welche ein Körper durch Mittheilung von einem elektrisirten Körper annimmt, ganz gleichgültig, ob der erstere hohl oder massiv ist. — Dieses ist durch folgenden einfachen Versuch erwiesen worden. Ein isolirter kugelförmiger Leiter werde durch Mittheilung elektrisirt. Man umgebe ihn mit dünnen Kappen von Goldpapier (welches ein Leiter ist), die an isolirenden Handhaben befestigt sind und den Körper vollkommen umschliessen. Entfernt man jetzt diese Kappen wieder, indem man sie an den isolirenden Handhaben fasst, so findet man, dass sie dem Körper alle Elektrizität entzogen haben. — Ebenso hat man durch Versuche gefunden, dass die *Qualität* der Körper bei der Vertheilung der freien E. über ihre Oberfläche gar keinen Einfluss auf die Menge derselben hat und nur insofern in Betracht kommt, als die in verschiedenem Grade isolirende Eigenschaft der Körper der Verbreitung der E. auf der Oberfläche mehr oder weniger Widerstand leistet. Dagegen ist die *Form* des Körpers, der von einem elektrisirten Körper E. durch Mittheilung annehmen soll, in Beziehung auf die Menge dieser E. von grossem Einfluss. Isolirte cylindrische Leiter nehmen, *bei gleicher Oberfläche*, von elektrisirten kugelförmigen Leitern nicht nur verhältnissmässig um so mehr E. auf, je länger sie sind, sondern es hat auch die Stelle, an welcher beide Leiter bei der Mittheilung einander berühren, Einfluss auf die Menge dieser E., indem der cylindrische Leiter dann am meisten E. aufnimmt, wenn die Mittheilung an einem seiner Endpunkte geschieht, und um so weniger, je mehr diese Stelle der Mitte des Cylinders näher rückt.

Leiter, welche mit Spitzen versehen sind, nehmen die

Elektricität schon von einer bedeutenden Entfernung aus auf, und lassen sie eben so gerne wieder fahren. Ebene Flächen dagegen theilen sich die E. nicht leicht mit: eine isolirte Metallplatte z. B. kann auf einen durch Reiben elektrisirten Harzkuchen gestellt werden, ohne eine bemerkbare Menge von E. von demselben anzunehmen.

In der Mitte zwischen diesen beiden Extremen (Spitzen und ebenen Flächen) stehen abgerundete Leiter, die schwächer als die mit Spitzen versehenen, und leichter als die ebenen Leiter die E. annehmen. Die angeführten Thatsachen sind für die Praxis sehr wichtig.

Die Mittheilung der E. erfolgt, wie schon durch das so eben Gesagte angedeutet ist, nicht blos bei der unmittelbaren Berührung, sondern auch schon in einiger Entfernung. Dann ist die Mittheilung meistens, wenigstens im Dunklen, sichtbar, und geschieht entweder durch Uebergang in Gestalt eines *Funkens*, oder durch Ueberströmung in Gestalt eines *Feuerbüschels*. Funken entstehen in der Regel dann, wenn die Enden der einander genäherten Körper stumpf oder abgerundet sind; Ströme oder Feuerbüschel dann, wenn beide Körper, oder nur einer derselben, in Spitzen sich enden. Wir werden übrigens bald sehen, dass diese sogenannte Mittheilung durch Funken oder Feuerbüschel keine wahre Mittheilung ist, d. h. dass sie nicht in einem blossen Uebertritt des elektrischen Fluidums von einem Körper auf einen andern besteht, dass vielmehr die Mittheilung überhaupt kein so einfaches Phänomen ist, als es auf den ersten Blick zu seyn scheint.

El. Entwicklung durch Vertheilung; elektrische Wirkungskreise.

Wenn uns der Mechanismus, durch welchen das Electricum beim Reiben zersetzt wird und freie Elektricität, positive und negative, zum Vorschein kommt, gänzlich unbekannt ist, so können wir dagegen, sobald wir einmal im

Besitz von freier El. sind, eine Menge von Erscheinungen gewissermaassen voraussehen, welche sich zeigen müssen, wenn eine solche freie E. auf andere Körper, die mit keiner freien E. begabt sind, in Entfernungen einwirkt, welche für die Mittheilung viel zu gross sind. Wir wissen nemlich, dass die E. die ihr gleichnamige Art von E. zurückstösst, die ungleichnamige anzieht: freie E. wird daher, ohne dass sie auf andere Körper überzutreten braucht, vermöge dieser Anziehungskraft eine ähnliche Zersetzung des Elektricum in diesen Körpern bewirken können, wie sie durch das Reiben erfolgt, und es lässt sich im Voraus erwarten, dass je grösser die Intensität der freien E. ist, eine desto grössere Menge von Elektricum, und von um so grösseren Entfernungen aus, zersetzt werden werde. Wir wollen blos den Fall betrachten, wo der Körper, der durch den Einfluss eines in seiner Nähe befindlichen Körpers elektrisch werden soll, ein Leiter ist, weil nur in diesem Fall, wegen der leichten Verbreitung der E. auf seiner Oberfläche, die Erscheinungen auffallend werden. Ein isolirter, auf einem gläsernen Fuss stehender kugelförmiger Leiter A, dem $+E.$ mitgetheilt worden ist, (würde er $-E.$ besitzen, so hätte man blos im Folgenden $+$ und $-$ immer gegeneinander zu vertauschen) befinde sich in der Nähe eines nicht elektrisirten, ebenfalls isolirten cylindrischen Leiters B, so zwar, dass die Entfernung von A und B etwas mehr beträgt, als diejenige Entfernung, bei welcher ein unmittelbarer Uebergang der $+E.$ von A auf B durch einen Funken statt finden kann, d. h. als die sogenannte *Schlagweite*. Die $+E.$ von A wird auf das Elektricum von B zersetzend einwirken: letzteres wird wirklich in $+E.$ und $-E.$ zersetzt, aber seine $-E.$ wird nicht frei, sondern gänzlich durch die $+E.$ des Körpers A gebunden werden; nur die $+E.$ des Elektricum von B wird frei und von der $+E.$ des Körpers A vorzugsweise gegen die von A entfernteren Stellen des Cylinders B zurückgestossen. An wel-

cher Stelle man auch mittelst eines kleinen isolirten Leiters dem Körper B in diesem Zustand Electricität entziehen mag, so wird man finden, dass die E., welche er abgibt, immer + E., *nirgends* — E. ist, dass aber der Körper B an seinen von A entfernteren Stellen mehr + E. an den kleinen Leiter abgibt, als an den dem Körper A mehr genäherten Stellen, so dass die freie + E. von seinem dem Körper A abgekehrten Ende gegen das demselben zugekehrte hin beständig abnimmt. Hängt man an dem Cylinder B leinene Fäden (Leinen leitet die E.) auf, an deren beiden Enden Hollunderkügelchen befestigt sind, so werden diese in der Regel an allen Stellen von B mit + E. auseinander gehen; jedoch, wenn die E. von A schwach ist, werden sie gegen die Mitte von B hin nur wenig auseinandergehen, sondern vorzüglich stark nach hinten und nach vornen zu: nach hinten, weil überhaupt die abgestossene + E. gegen das von A entfernteste Ende des Körpers B zurückgedrängt wird; nach vornen zu, weil dort, wegen der grösseren Nähe des Körpers A am meisten Electricum zersetzt wird, und die aus dieser Zersetzung frei werdende + E. einem grossen Theil nach gegen die dort aufgehängten Hollunderkügelchen hingedrängt wird. Man hat sich den Zustand des Körpers B so vorzustellen, dass an seinem dem Körper A zugekehrten Ende am meisten — E., am entgegengesetzten am meisten + E. aufgehäuft ist, so dass die — E. von dem näheren Ende gegen das entferntere, die + E. von dem entfernteren gegen das nähere beständig abnimmt. — Bringt man jetzt den Körper A in eine weit grössere Entfernung von dem Körper B, als diejenige ist, innerhalb welcher die genannten Wirkungen sich äussern, welche letztere man den *Wirkungskreis*, oder die *el. Atmosphäre* eines elektrisirten Körpers nennt, so sind alle elektrische Erscheinungen an dem Körper B verschwunden, und der Körper A hat durch seine Einwirkung auf B nicht nur nichts von seiner E. verloren, sondern sogar weniger E. ver-

loren, als er während dieser Zeit durch die Berührung mit der Luft verloren haben würde, weil seine $+E$. dadurch, dass sie durch die $-E$. von B zum Theil gebunden war, gegen den ableitenden Einfluss der Luft geschützt wurde.

Dass während des Einflusses des $+el.$ Körpers A auf den nicht elektrisirten Körper B, $+E$. an dem von A entfernten Ende von B, $-E$. an dem dem Körper A am nächsten liegenden Ende wirklich angehäuft werde, lässt sich auf die Art nachweisen, dass man dem Körper B eine solche Einrichtung gibt, dass die Verbindung seiner beiden Enden plötzlich aufgehoben werden kann. Man stelle zwei Strohhalmelektrometer in eine gerade Linie und verbinde die beiden metallenen Kugeln der Elektrometer durch einen mittelst einer Siegellackstange isolirten dicken Metalldraht, so stellen die Elektrometerkugeln die Enden, der Draht den Körper des Cylinders B vor. Nähert man nun der einen Kugel eine geriebene Glasstange, welche $+E$. besitzt, so werden die Strohhalme beider Elektrometer mit $+E$. divergiren. Nimmt man nun den Metalldraht, indem man denselben an der Siegellackstange fasst, weg, wodurch also der Körper des Cylinders B von seinen beiden Enden getrennt wird, entfernt man hierauf auch die $+el.$ Glasstange, so werden wiederum die Strohhalme beider Elektrometer divergiren, aber nicht mehr beide mit $+E$., sondern blos das von A entferntere mit $+E$., das nähere aber mit $-E$., indem sich die am hintern Ende von B angehäuften $+E$. mit der am vordern Ende angehäuften $-E$. nicht mehr zu $0E$. (Elektricum) verbinden konnte, und die geringe Menge von $+E$. am vordern, und von $-E$. am hintern Ende nicht im Stande war, erstere die grosse Menge von $-E$. am vordern, letztere die grosse Menge von $+E$. am hintern Ende zu $0E$. zu neutralisiren.

Aus dem Gesagten ergibt sich nun, dass es sehr leicht ist, den Körper B in einen daurenden elektrischen Zustand zu versetzen. Man darf ihn zu diesem Ende, während er unter dem Einfluss von A steht, blos in leitende Verbindung mit dem Boden setzen, indem man ihn mit dem Finger berührt; so wird, wenn A $+E$. hat, die $+E$. von B abge-

leitet, nicht aber dessen — E., welche vielmehr durch die + E. von A gänzlich gebunden ist. Stellt man jetzt den isolirten Zustand von B dadurch wieder her, dass man den Finger entfernt, und entfernt man dann auch den Körper A von demselben, so wird die früher gebundene — E. von B in Freiheit gesetzt, und B zeigt daher jetzt freie — E. — Es ist klar, dass wenn man den Finger von B erst dann entfernen würde, nachdem zuvor der Körper A entfernt worden wäre, auch die in Freiheit gesetzte — E. von B durch den Finger abgeleitet und mithin B keine Spur von freier — E. zeigen würde.

Auf diese Weise erhält also der Körper B immer diejenige Art von freier E., welche der freien E. von A entgegengesetzt ist. Soll daher B + E. erhalten, so muss man dem Körper A — E. mittheilen.

Die angeführte Art, in einem nicht elektrisirten Körper durch den blossen Einfluss der El. eines elektrisirten Körpers von einer Entfernung aus, welche grösser ist, als die, bei welcher E. mitgetheilt werden könnte, elektrische Erscheinungen und sogar einen daurenden elektrischen Zustand hervorzurufen, wird *Erregung der E. durch Vertheilung* genannt. In der That wird auch das Electricum eines solchen Körpers durch den Einfluss eines elektrisirten Körpers zersetzt und seine Bestandtheile auf der Oberfläche des ersteren ungleich vertheilt.

Jetzt erst, nachdem wir von den elektrischen Wirkungskreisen oder der Vertheilung Kenntniss erhalten haben, ist es uns möglich, die elektrischen Erscheinungen richtiger zu beurtheilen und sie selbst auf einen viel höheren Grad von Intensität zu steigern, als derjenige ist, welchen sie durch blosses Reiben der Körper anzunehmen fähig sind.

Um wieder auf die Mittheilung der E. zurückzukommen, so ist es klar, dass bevor ein elektrisirter Körper einen nicht elektrisirten berührt, er in diejenige Nähe des letz-

teren kommen muss, bei welcher die Erscheinungen der Vertheilung statt finden. Setzen wir, ein + el. Körper A finde sich in einer solchen Nähe von einem nicht el. Körper B, so wird die + E. von A, die - E. von B anziehen und die + E. von B zurückstossen. Vermindert sich die Entfernung von A und B immer mehr, so wird endlich die Anziehungskraft der + E. von A gegen die - E. von B den Widerstand überwinden, den ihr der zwischen A und B befindliche Nichtleiter (die Luftschicht) entgegensetzt: sie werden sich zu 0 E. verbinden; die + E. von B wird sich jetzt auf dem Leiter B, wenn dieser isolirt ist, frei bewegen und das Resultat nun ganz dasselbe seyn, wie wenn der Körper B alle seine freie + E. von dem Körper A durch unmittelbare Mittheilung erhalten hätte. Dass jedoch bei der wirklichen Ausgleichung, der Körper B doch auch einen Theil der freien + E. aus dem Körper A erhalten müsse, ergibt sich aus folgender Betrachtung. Da die + E. von A einen Theil des Electricums von B zersetzt, so muss die Intensität jener + E. grösser seyn, als die Intensität von + E. dieses zersetzten Electricums, denn sonst würde ja keine Zersetzung erfolgen können; es wird also im Augenblick der Zersetzung die + E. von A vermöge dieser grösseren Intensität zu dem neuen elektrischen Zustand von B ebenfalls das ihrige beitragen.

Wenn die Mittheilung der E. nicht bei der unmittelbaren Berührung, sondern von einer gewissen Entfernung aus erfolgt, so ist die E. meistens, wenigstens im Dunklen, sichtbar und der Uebergang derselben erfolgt, wie bereits bemerkt worden ist, entweder in Gestalt eines Funkens (bei stumpfen oder abgerundeten Körpern) oder in Gestalt eines Feuerbüschels (wenn beide oder nur einer der Körper sich in Spitzen enden). Es scheint, dass die Elektrizität (positive sowohl als negative) *an sich* nicht leuchtend sey, und dass blos bei der Neutralisation entgegengesetzter Elektrici-

täten, d. h. bei der Verbindung von $+E.$ und $-E.$ zu $0E.$ Licht sich entwickle. Wenn sich $E.$ über einen zusammenhängenden Leiter frei verbreitet, so zeigt sich nie elektrisches Licht: dieses kommt aber an allen den Stellen zum Vorschein, wo der Leiter durch Nichtleiter, jedoch auf nicht zu grosse Entfernungen hin, unterbrochen ist. — Wird auf eine Glasröhre eine Spirale von Stanniol aufgeklebt, die auf der einen Seite in eine mit Stanniol überzogene Kugel, auf der andern in einen mit Stanniol überzogenen Stiel sich endet, und berührt man nun mit der Kugel den Conductor einer Elektrisirmaschine, so wird die $E.$ durch die Spirale und den Körper sich entladen, ohne dass eine Lichterscheinung sich zeigt: unterbricht man aber die leitende Spirale dadurch, dass man das Metall an verschiedenen Orten wegnimmt, so sieht man einen elektrischen Funken an allen unterbrochenen Stellen von einem Ende des Stanniols zum andern überfahren. Die $E.$ zersetzt nemlich das Elektricum des zunächst liegenden Theils der Stanniolspirale, verbindet sich mit der entgegengesetzten unter Lichtentwicklung und macht die gleichnamige frei, die nun ihrerseits dieselbe Wirkung auf das Elektricum des nun folgenden Theils der Stanniolspirale hervorbringt u. s. f.

Elektrisirmaschine.

Wir können jetzt auch beurtheilen, welches die zweckmässigste Art ist, die $E.$ durch Reiben hervorzurufen. Die wesentlichsten Theile der *Elektrisirmaschine* sind die beiden Körper, welche an einander gerieben werden, von denen, wie sich von selbst versteht, der eine so gut wie der andere, als der reibende oder als der geriebene betrachtet werden kann. Gewöhnlich wird ein Cylinder oder eine Scheibe von Glas gegen ein unbewegliches Reibzeug, das durch Federn an das Glas angedrückt wird, durch Umdrehen um eine Axe gerieben. Dieses Reibzeug ist ein seidenes, mit Rosshaaren ausgestopftes Kissen, über welches ein dünnes Kalbleder gezogen wird, das mit einem Amalgam aus Quecksilber, Zink und Zinn eingerieben wird. Es wurde schon erwähnt, dass

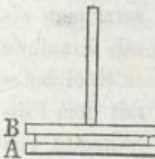
wenn eine bedeutende Menge von E. durch Reiben entwickelt werden soll, der eine der beiden geriebenen Körper nicht isolirt seyn darf; gewöhnlich wird das Reibzeug mit dem Boden in leitende Verbindung gesetzt, mithin + E. erhalten, da das Reibzeug - E. entwickelt. Da aber das Glas ein Nichtleiter ist, der geriebene Glascylinder oder die Glasscheibe mithin unmittelbar nur schwache Funken gibt, weil er dem Körper, der den Funken herauszieht, nur die E. der diesem Körper am nächsten liegenden Stelle mittheilt, so verbindet man den Glascylinder oder die Glasscheibe mit einem isolirten metallischen Leiter, welchem das Glas seine durchs Reiben erhaltene E. mittheilt, und aus welchem man nun erst die Funken zieht. Dieser isolirte Leiter heisst der *Hauptleiter*, *erste Leiter*, *Conductor* der Elektrirmaschine. Lässt man diesen Leiter an seinem dem Glascylinder oder der Glasscheibe gegenüberstehenden Ende in Spitzen sich enden, so entsteht zwar nicht leicht ein Funken, aber die Mittheilung erstreckt sich dann auf viel grössere Weiten und erfolgt durch ein anhaltendes, oft mit einem Geräusch begleitetes Ueberströmen, wobei sich im Dunklen die schon erwähnten Feuerbüschel zeigen. — Soll durch die Elektrirmaschine - E. erhalten werden, so bringt man den dem Glas gegenübergestellten Conductor mit dem Boden in leitende Verbindung und bringt nun einen ähnlichen, aber isolirten Conductor, mit dem in diesem Fall isolirten Kissen in Verbindung.

Es lässt sich nun auch diejenige elektrische Erscheinung erklären, deren Kenntniss der aller übrigen vorangiehet, ich meine die Anziehung leichter Körper durch elektrisirte Körper. Schon mehrere 100 Jahre vor *Christus* war es bekannt, dass der geriebene Bernstein (*ἤλεκτρον*, daher der Name Elektrizität) leichte Körper aller Art anzieht. Solche Anziehungen finden aber nicht zwischen elektrisirten und nicht-elektrisirten Körpern statt, wie es auf den ersten Blick scheint, vielmehr wird durch den

den Einfluss der E. des durch Reiben elektrisirten Körpers auf das Elektricum der leichten Körper dieses letztere zersetzt, seine mit der E. des geriebenen Körpers gleichnamige E. abgestossen und durch den Boden fortgeleitet, während nun der mit der entgegengesetzten E. begabte leichte Körper angezogen wird *). Die Anziehung findet also wirklich zwischen ungleichnamig elektrisirten Körpern statt.

Auf der Elektricitätsentwicklung durch Vertheilung beruhen endlich die wichtigsten elektrischen Instrumente, der *Elektrophor*, die *Leidner Flasche*, der *Condensator* und das *Elektroskop* oder *Elektrometer*, deren allgemeine Beschreibung ich jetzt folgen lasse.

Elektrophor.



Einer isolirten metallenen Scheibe (A) theile man E. (es sey $-E$) mit. Man lege auf diese Scheibe eine Glasscheibe, und auf diese wieder eine metallene Scheibe (B), die an einem isolirenden Stiel befestigt ist. Durch die gläserne Platte wird die Platte A von der Platte B in gehöriger Entfernung gehalten, und die $-E$. von A verhindert, in die Platte B durch Mittheilung sich zu verbreiten. Die $-E$. von A wirkt aber zersetzend auf das Elektricum von B, bindet dessen $+E$. und stösst dessen $-E$. zurück. Entfernt man nun die Platte B von der Platte A, indem man erstere an ihrem isolirenden Stiel hält, so zeigt B keine freie E., weil sich die zurückgestossene $-E$., die nicht abgeleitet wurde, mit der früher gebundenen, jetzt wieder in Freiheit gesetzten $+E$. zu $0E$. ver-

*) Streng genommen zieht auch der leichte Körper den durch Reiben elektrisirten Körper an, diese Anziehung kann sich aber, wegen der grossen Schwere dieses letzteren, nicht durch eine Bewegung desselben offenbaren.

bindet. Berührt man aber die Platte B, während sie auf der gläsernen Platte liegt, mit dem Finger und leitet auf diese Weise die zurückgestossene $-E.$ ab (wobei ein Funken empfunden wird), hebt hierauf die Platte B an ihrem isolirenden Stiel von der Glasplatte ab, so zeigt sie jetzt die $+E.$ in Freiheit, welche, so lange B in der Nähe von A sich befand, durch die $-E.$ von A gebunden war. Die $-E.$ von A verliert aber hierdurch Nichts, man kann der Platte B ihre $+E.$ entziehen, und sie, so oft man will, auf die angeführte Weise mit neuer $+E.$ laden. Dieser Apparat hat daher den Namen *Elektrophor, beständiger Elektrizitäts-Träger* erhalten *).

Man gibt übrigens dem Elektrophor gewöhnlich folgende Einrichtung. Ein ebener, in eine metallene Form ausgegossener Harzkuchen wird durch Peitschen mit einem Fuchsschwanz elektrisirt. Auf diesen Kuchen setzt man eine metallene Platte (Deckel), oder irgend eine mit Zinnfolie überzogene Platte, in deren Mitte ein gläserner Stiel befestigt ist. Man berührt zuerst die Metallplatte mit dem Finger, und hebt sie dann, an ihrem Stiel sie haltend, von dem Kuchen auf: sie zeigt $+E.$, während der geriebene Harzkuchen $-E.$ **) hat. Man sollte glauben, dass in die-

*) Die Erscheinungen des Elektrophors sind ganz und gar dieselben, wie die S. 636. ff. angeführten, denn es ist klar, dass die Metallplatte A jenem kugelförmigen Leiter A, die Metallplatte B jenem cylindrischen Leiter B, die isolirende Glasplatte zwischen A und B aber der isolirenden Luftschicht zwischen dem kugelförmigen Leiter A und dem cylindrischen Leiter B entspricht.

**) Wenn der Deckel des Elektrophors nicht eben ist, wenn er Erhabenheiten, Spitzen an sich hat, so kann er sich laden, ohne dass man nöthig hätte, ihn mit dem Finger zu berühren. Die abgestossene $-E.$ des Deckels kann nemlich in diesem Fall durch seine Spitzen (vergl. S. 634. 635.) zum Theil

sem Fall der Harzkuchen seine — E. der Metallplatte mittheilen werde: aber fürs erste geht, wie oben (S. 635.) bemerkt wurde, die E. von plattenförmigen Körpern auf plattenförmige nur mit grösster Schwierigkeit über, fürs zweite theilt der Harzkuchen, als ein Nichtleiter, seine E. nur von den Stellen aus mit, welche mit dem andern Körper in wirklicher Berührung sich befinden, so dass aus diesen beiden Gründen die E., welche die Metallplatte von dem Harzkuchen durch *Mittheilung* erhält, gar nicht in Betracht kommt. Die Wirkung beruht vielmehr allein auf der Zersetzung, welche das Elektricum der Metallplatte durch die — E. des Harzkuchens *von der Entfernung aus* erleidet, und diese Wirkung ist hier um so grösser, als diese Entfernung jedenfalls höchst gering ist.

Die Theorie des Elektrophors fällt übrigens verwickelter, oder doch wortreicher aus, wenn man *alle* Erscheinungen an demselben in Betracht zieht. Die — E. des geriebenen Harzkuchens wirkt nemlich auch zersetzend auf das Elektricum der metallenen Form, in welche der Kuchen gegossen ist, und zwar um so stärker, je geringer die Dicke des Kuchens ist. Die + E. der Form wird gebunden, ihre — E. aber, wenn die Form nicht isolirt ist, abgeleitet. Die — E. des geriebenen Kuchens kann mithin nicht alle ihre Kraft auf Zersetzung des Elektricums des Deckels verwenden, weil ein Theil derselben auch zur Zersetzung des Elektricums der Form verwendet wird. Berührt man nun aber die Form mit einem Finger, hierauf den Deckel mit einem andern, so wird die gebundene + E. der Form sich mit der abgestossenen (freien) — E. des Deckels zu 0 E. verbinden, mithin nun auch der früher durch die + E. der Form beschäftigte Theil der — E. des geriebenen Kuchens eine zersetzende Kraft auf das Elektricum des Deckels ausüben, und man wird daher, wenn man den

entweichen, und die zurückbleibende — E. ist nicht mehr im Stande, die beim Aufheben des Deckels frei werdende + E. gänzlich zu neutralisiren; es bleibt also ein Ueberschuss von + E.

Deckel aufhebt, aus demselben einen stärkeren Funken ziehen, als wenn man bloß ihn, und nicht zugleich auch die Form berührt hätte u. s. f.

Leidner Flasche.

Wenn man der einen Seite eines Nichtleiters Elektricität, z. B. positive, mittheilt, während die entgegengesetzte Seite desselben mit dem Boden in Verbindung gesetzt ist, so wird, wenn die Dicke dieses Nichtleiters nicht zu beträchtlich ist, die der ersten Seite mitgetheilte $+E$. zersetzend auf das Elektricum der entgegengesetzten Seite wirken, die $+E$. in den Boden zurückstossen, die $-E$. aber binden. Es wird auf diese Weise eine immer grössere Menge von $+E$. der ersten Seite mitgetheilt werden können, bis endlich diese Seite gar keine E . mehr aufzunehmen fähig ist, vielmehr die weiter ihr zugeführte E . sogleich entweicht, oder bis die auf dieser Seite angehäuften $+E$. sich mit der $-E$. der entgegengesetzten, trotz des Widerstandes des Nichtleiters, zu $0E$. vereinigt, wobei dieser letztere oft zerspringt.

Gewöhnlich bedient man sich einer gläsernen Flasche, in deren Oeffnung, durch den die Flasche verschliessenden Kork hindurch, ein starker Messingdraht gesteckt ist, der nach aussen in eine Kugel endet, mittelst welcher er die Funken von der Elektrisirmaschine empfängt, nach unten und innen aber mit einigen dünnen, federnden Messingdrä-



ten in Verbindung ist, die sich vermöge ihrer Federkraft an den innern Beleg der Flasche andrücken. Die Flasche muss sowohl von Innen als von Aussen bis auf eine gewisse Höhe mit einem guten Leiter bedeckt, oder, wie man sagt, *belegt* werden, weil das Glas, als Nichtleiter, zunächst nur an der berührten Stelle die mitgetheilte E . annehmen würde. Als äusseren Beleg wendet man immer dünne Zinnfolie (Stanniol) an, die man mit Gummiwasser oder Kleister aufklebt. Ist die Flasche

oben weit genug, so kann man sie auch von Innen mit Stanniol belegen; ist sie aber zu eng, so füllt man sie entweder so weit, als die Belegung reichen soll, mit Schrot, Eisen- oder Messing-Spähnen u. s. f., oder man sucht Messingspähne mittelst Gummiwasser durch Umschwenken an ihrer innern Oberfläche haften zu machen. Die innere und die äussere Belegung dürfen einander nicht zu nahe seyn, weil sonst leicht eine Entladung über den Rand des Glases hinüber erfolgen und die Ladung nie die gehörige Intensität erlangen könnte. Je stärker eine Flasche geladen werden soll, desto grösser muss diese Entfernung seyn, wenn keine Selbstentladung erfolgen soll.

Eine Flasche, deren äussere Seite isolirt ist, kann keine merkliche Ladung annehmen, weil nur dann die der innern Belegung zugeführte E. eine Bindung der ungleichnamigen E. des Elektricum der äussern Belegung hervorbringen kann, wenn dessen gleichnamige E. abgeleitet und neues Elektricum der äusseren Belegung aus dem Boden zugeführt werden kann.

Man kann sich den Vorgang bei der Ladung der Flasche so vorstellen. (Ich nehme an, dass dem inneren Beleg derselben + E. mitgetheilt werde, und nenne diese innere Seite A, die äussere B). Da die + E., welche A in einer gegebenen Zeit erhält, eine Zersetzung des Elektricum in B bewirkt und die + E. des letzteren in den Boden zurückstösst, so muss nothwendig die Menge der + E. von A, welche diese Wirkung hervorbringt, grösser seyn, als die Menge der abgeleiteten + E. von B, denn jene + E. von A bindet die mit der + E. von B verbundene - E. und vermag sie der + E. von B zu entreissen, ungeachtet durch die Entfernung, von welcher aus sie wirkt, ihre Wirkung geschwächt werden muss, während die + E. von B mit der - E. von B unmittelbar verbunden war. Würde man daher die gebundene - E. von B sich mit der + E. von A

zu OE. verbinden lassen, so würde A eine gewisse Menge $+E.$ übrig behalten, weil die $-E.$ von B mit der weggeführten $+E.$ von B, deren Menge geringer ist, als die Menge der $+E.$ von A, OE. gebildet hatte. Wir können demnach behaupten, dass die Menge der gebundenen $-E.$ von B geringer sey, als die Menge der $+E.$ von A, insofern wir diejenigen Mengen von $+E.$ und von $-E.$, welche einander gerade zu OE. neutralisiren, ohne dass $+E.$ oder $-E.$ übrig bleibt, als gleich gross betrachten dürfen. Da die Menge der gebundenen $-E.$ auf B geringer ist, als die der $+E.$ auf A, und da überdiss jene $-E.$ von der Entfernung aus auf die $+E.$ von A wirkt, so kann sie nicht die ganze Menge dieser $+E.$ binden, vielmehr muss ein Theil dieser $+E.$ *frei*, d. h. durch das Elektrometer erkennbar seyn, und blos durch den Druck der Luft auf A festgehalten werden. Die $+E.$ von A besteht also aus 2 von einander zu unterscheidenden Portionen, deren eine durch die $-E.$ von B gänzlich gebunden, die andere dagegen frei ist, und wie jede freie E. durch Leiter der Seite A entzogen werden kann. Es ist wesentlich, hierbei zu bemerken, dass die Menge der $-E.$ von B grösser seyn muss, als die Menge der von ihr gebundenen Portion $+E.$ von A, weil jene $-E.$ von B von der Entfernung aus, nemlich durch die Dicke des Glases hindurch die genannte Portion $+E.$ von A bindet. Wird nun der Seite A neue $+E.$ zugeführt, so wird diese die Zersetzung einer weiteren Portion OE. in B und den mit B verbundenen Körpern bestimmen: dadurch wird die Menge der gebundenen $-E.$ von B vergrössert, und die Anziehungskraft dieser $-E.$ gegen die weiter abzustossende Menge von $+E.$, die durch die Zersetzung der OE. auf B frei wird, verstärkt. Daher muss nun auch die Portion von *freier* $+E.$ auf A, welche das ersetzt, was die Wirksamkeit der $+E.$ auf A wegen der Entfernung verliert, ihrerseits ebenfalls zunehmen, bis diese Menge freier

+ E, auf A, die nur durch den Druck der Luft zurückgehalten wird, am Ende einen solchen Grad von Intensität erlangt hat, dass sie diesem Luftdruck gerade das Gleichgewicht hält. Jetzt wird jede weitere Menge von + E., die der Seite A zugeführt wird, von A nicht mehr aufgenommen werden können und entweichen, die Ladungsflasche befindet sich auf ihrem Sättigungspunkt. Isolirt man in diesem Zustand auch die Seite B der Flasche, so wird man aus dieser Seite mit dem Finger keinen Funken entlocken können, denn die - E. von B ist, wie zuvor, durch die + E. von A gänzlich gebunden. Dagegen wird man einen Funken erhalten, wenn man die Seite A mit dem Finger berührt, indem man alle freie + E. ableitet; dadurch wird dann aber die Seite B in einen andern Zustand kommen, denn ihre - E. war nur durch die Kraft der *ganzen* + E. auf A gebunden; da nun ein Theil dieser + E. abgeleitet ist, so wird nun ein Theil der - E. von B nicht mehr durch die + E. von A gebunden, und nur durch den Druck der Luft auf B festgehalten, d. h. frei werden. Jetzt wird man also aus B einen Funken erhalten, und nachdem dieses geschehen, wird aus demselben Grunde A wieder freie + E. zeigen, die man ableiten kann. So lässt sich also allmählig die geladene Flasche ganz entladen, wenn man dieselbe isolirt, und abwechselnd A und B mit dem Finger berührt.

Es wurde schon bemerkt, dass eine vollkommen isolirte Leidner Flasche keine merkbare Ladung annehmen kann, weil dann die zurückgestossene E. ihrer Seite B nicht zu entweichen vermag. Eine solche in der Luft aufgehängte Flasche nimmt jedoch allmählig eine schwache Ladung an, weil die Luft kein vollkommener Nichtleiter ist; die Flasche ladet sich sogar unter diesen Umständen, wenn ihre äussere Oberfläche mit einigen Spitzen versehen ist, eben so vollkommen, als wenn sie mit dem Boden in Verbindung wäre, weil die

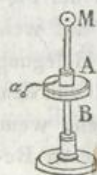
Spitzen das Ausströmen der abgestossenen E. im höchsten Grade begünstigen.

Die Flasche wird entladen, wenn man die entgegengesetzten Elektricitäten ihrer beiden Belegungen A und B in leitende Verbindung mit einander setzt; es ist hinreichend, nur die eine Seite mit dem Leiter zu berühren, und diesen der andern Seite nur so nahe zu bringen, dass die E. derselben die zwischenliegende Luftschicht durchbrechen kann. Bei der Verbindung der Elektricitäten entsteht ein starker Funke und heftiger Knall. Geht die Entladung durch Menschen hindurch, so werden diese mehr oder weniger stark erschüttert; durch die Entladung einer starken *elektrischen Batterie*, welche dadurch gebildet wird, dass man die inneren Belegungen mehrerer Flaschen mit den inneren, so wie die äusseren mit den äusseren in leitende Verbindung bringt, und so gleichsam Eine Flasche aus denselben bildet, können grössere Thiere getödtet werden.

Da bei der allgemeinen Theorie der Leidner Flasche die *Gestalt* derselben gar nicht in Betracht kommt, so versteht es sich von selbst, dass der Nichtleiter, welcher die innere Belegung von der äusseren trennt, irgend eine andere Form, als die einer Flasche, haben kann. Namentlich hat man auch vierseitige oder runde Tafeln von Glas, Harz oder Siegelack, oder von irgend einer andern, nicht leitenden Substanz angewendet, die man auf beiden Seiten mit einer leitenden Belegung (Stanniol) versieht, jedoch so, dass am Rande ein Raum von etwa zwei Zollen unbelegt gelassen wird. Eine solche Tafel kann ganz auf dieselbe Art, wie die Leidner Flasche geladen werden, und Alles, was von dieser gesagt worden ist, gilt auch für jene. Eine solche, auf beiden Seiten belegte Tafel wird *elektrisches Quadrat*, *kleistsche Platte* genannt.

Condensator.

Dieser ist eines der wichtigsten elektrischen Instrumente, denn seine Bestimmung ist, wie schon der Name andeutet, die, schwache Elektricitäten von so geringer Spannung oder Repulsionskraft, dass sie nicht erkannt werden könnten, so zu verstärken, dass sie sich nun durch die gewöhnlichen Mittel erkennen lassen.



Seine Einrichtung ist im Wesentlichen folgende. Zwei eben geschliffene runde Metallplatten A und B (gewöhnlich von Messing) werden, jede auf einer Seite, mit einer sehr dünnen Harzschicht (am besten Bernsteinfirnis) überzogen. Des bequemeren Gebrauchs wegen versieht man die untere Platte mit einem massiven metallenen Fuss, in die Mitte der obern aber befestigt man einen isolirenden Handgriff M von gefirnisstem Glas. An der oberen Platte ist überdiss ein Metalldraht a befestigt, der in einen metallenen Knopf endet. Beim Gebrauch dieses Instruments legt man die Platten auf einander, berührt die untere B mit dem Finger und bringt die obere (Collectorplatte) A mittelst des metallenen Knopfs a mit dem Körper in Berührung, dessen elektrischer Zustand untersucht werden soll, und lässt diese Berührung einige Secunden, höchstens einige Minuten dauern. Man hebt hierauf die obere Platte an ihrem isolirenden Handgriff in so paralleler Richtung als möglich von der untern ab und untersucht ihre Elektricität, deren Intensität jetzt weit grösser ist, als sie seyn würde, wenn sie nicht in der Nähe der untern auf die angezeigte Weise sich befunden hätte, mit Hülfe eines Elektrometers. — (Ich werde weiter unten zeigen, wie der Condensator mit dem Elektrometer sehr bequem verbunden werden kann).

Man sieht, dass der Condensator im Wesentlichen mit der Leidner Flasche, und mit der Kleistschen Platte sogar

der Form nach, ganz übereinkommt. Die obere Platte des Condensators entspricht dem inneren, die untere dem äussern Beleg der Leidner Flasche, der Harzüberzug auf beiden Platten des Condensators aber der zwischen beiden Belegungen der Flasche befindlichen Glasplatte. Würden wir diese Glasplatte in zwei Hälften theilen, die von einander getrennt werden könnten, so hätten wir die Leidner Platte in einen Condensator verwandelt. Die Wirkungen der Flasche beruhen auch ganz auf demselben Princip, auf welchem die des Condensators beruhen. Die innere Belegung der Flasche würde nur einen geringen Grad von E. von dem Conductor einer Elektrisirmaschine aufnehmen können, wenn diese E. nicht durch die entgegengesetzte der äusseren Belegung grösstentheils gebunden, und dadurch die Capacität der inneren Belegung für E. vermehrt würde, wodurch sie befähigt wird, neue Mengen von E. aufzunehmen. Die Leidner Flasche ist daher im Grunde ein wirklicher Condensator, nur dient sie zu einem ganz andern Zweck, als der Condensator. Durch die Leidner Flasche soll eine E., die für sich schon eine bedeutende Spannung hat, noch weit mehr verstärkt werden. Die Dicke des Nichtleiters, durch welchen ihre beiden Belegungen von einander entfernt gehalten werden, darf desswegen nicht zu gering seyn, weil derselbe sonst vor vollendeter Ladung, durch das Streben der entgegengesetzten EE. nach Vereinigung, durchbrochen würde. — Durch den Condensator dagegen soll eine zwar in grosser Menge sich entwickelnde E., deren Spannung aber sehr gering ist, verstärkt werden; die Dicke der die beiden Platten trennenden Harzsicht muss daher so gering als möglich seyn, weil die E. der Collectorplatte um so mehr Electricum der untern Platte zersetzt, je geringer die Entfernung beider Platten ist. Alles dieses erklärt sich aus der Lehre von den elektrischen Wirkungskreisen. Ein elektrisirter Körper strebt in andern Körpern, die in seinen elek-

trischen Wirkungskreis gebracht werden, eine der seinigem entgegengesetzte E. hervorzurufen, indem er diese anzieht (bindet), und die gleichnamige zurückstösst. Bringt man daher einen solchen Körper in die Nähe eines andern isolirten Körpers, der dieselbe Art von E. (z. B. + E.) besitzt, so wird die E. beider Körper eine grössere Spannung erhalten, d. h. mit verstärkter Kraft dieselben zu verlassen streben, denn zu ihrer eigenen Repulsivkraft kommt noch diejenige hinzu, welche die gleichnamige E. des in der Nähe befindlichen Körpers auf sie ausübt. Diese Körper verlieren daher, wenn sie in die Nähe von einander gebracht werden, von ihrer Fähigkeit, neue Quantitäten von derselben Art von E. in sich aufzunehmen, weil diese Fähigkeit ihre Grenze erreicht hat, wenn die Repulsivkraft (Spannung) der E. dem Druck der Luft, durch den sie zurückgehalten wird, gerade das Gleichgewicht hält. Diese Grenze wird daher früher erreicht seyn, wenn die Repulsivkraft der E., wie es hier der Fall ist, auch ohne wirkliche Vermehrung der Menge der E., verstärkt wird. Die *Capacität* der gleichnamig elektrisirten Körper für diese E. wird daher vermindert werden, wenn man sie einander nähert, und zwar um so mehr, je kleiner die Entfernungen werden, weil in demselben Grade die Repulsivkraft der E. dieser Körper verstärkt wird. Wirklich sieht man, wenn zwei isolirten Metallplatten dieselbe Art von E. mitgetheilt wird, dass Hollunderkugeln, die an leinenen Fäden an den Platten aufgehängt sind, immer weiter divergiren, je mehr die Platten aneinander genähert werden. Dagegen wird, wenn zwei isolirte und auf entgegengesetzte Art elektrisirte Körper einander genähert werden, die Capacität dieser Körper für die Art von E., welche sie besitzen, um so stärker vermehrt, je mehr sie einander genähert werden, weil die E. eines jeden durch die entgegengesetzte E. des andern Körpers theilweise gebunden wird, ihre Intensität mithin geschwächt und der

Körper befähigt wird, neue E. von derselben Art aufzunehmen. — Betrachten wir nun den Fall, in welchem sich der Condensator befindet. Hier ist der elektrisirte Körper (die Collectorplatte) in der Nähe eines nicht elektrisirten, mit dem Boden in leitender Verbindung stehenden Körpers (der untern Metallplatte). Die E., welche die Collectorplatte erhält, sey z. B. $+E$, so wird sie $-E$ in der untern Platte anhäufen, und $+E$ in den Boden zurückstossen. Die Capacität der Collectorplatte für $+E$ wird nun aber dadurch, dass ein Theil ihrer $+E$ (nicht alle $+E$, da, wie bei der Leidner Flasche erörtert worden ist, ein Theil dieser $+E$ in freiem Zustand auf der Collectorplatte sich befindet) durch die $-E$ der untern Platte gebunden wird, vergrößert, sie kann neue Quantitäten von $+E$ bis zu einer bestimmten Grenze hin aufnehmen, die wir jetzt genauer untersuchen wollen.

Stellen wir uns vor, der Collectorplatte A werde die Quantität $+A$ von positiver E. mitgetheilt. Diese $+A$ wird eine Quantität von Elektrizität $= -B$ in der untern Platte binden, und $-B$ wird (wie bei der Leidner Flasche ausführlich gezeigt worden ist), wenn man von den Zeichen absieht, kleiner seyn als $+A$, d. h., wenn diese $-B$ sich mit $+A$ zu $0E$ verbindet, so wird die Platte A freie positive Elektrizität behalten. Diese $-B$ bindet nun auch ihrerseits eine Quantität $+A'$ von der Elektrizität der Collectorplatte A, welche Quantität A' (abgesehen von den Zeichen) aus demselben Grunde kleiner ist als $-B$, aus welchem $-B$ kleiner ist als $+A$, und die freie positive Elektrizität der Collectorplatte A wird also nur $A - A'$ seyn. Die Collectorplatte wird daher weitere Mengen von Elektrizität aus der unerschöpflichen Elektrizitätsquelle, mit der wir sie in Berührung voraussetzen, aufzunehmen befähigt seyn, und zwar so lange, bis die Quantität von freier Elektrizität, welche sie unter dem Einfluss der ihr genäherten

untern Platte zeigt, gleich ist derjenigen Quantität von Elek-
tricität, welche sie von der unerschöpflichen Elektrizitäts-
quelle *für sich*, d. h. ohne mit der untern Platte in Ver-
bindung zu stehen, aufnehmen würde, bis also $A - A' =$
ist E , wenn wir E dieser letzteren Quantität von Elektri-
cität gleich setzen. Je geringer die Entfernung zwischen bei-
den Platten ist, je dünner also die auf ihnen aufgetragenen
Harzschichten sind, desto weniger sind die Mengen von A
und $-B$, und von $-B$ und A' von einander verschieden,
weil A eine um so grössere Menge von OE . auf B zersetzt
und $-B$ eine um so grössere Menge von positiver Elek-
tricität (A') auf A bindet, je geringer die Entfernung beider
Platten ist. Nehmen wir an, dass $A : -B$ sich verhalte
 $= 1 : m$, so ist m nothwendig ein ächter Bruch, d. h. klei-
ner als die Einheit, weil A grösser ist, als $-B$; mA ist mit-
hin $= -B$, und $mA + B = 0$. So wie nun aber A die
 $-B$ durch die Harzschicht hindurch neutralisirt, so neutra-
lisirt diese $-B$ eine Portion A' von A durch dieselbe Harz-
schicht hindurch, und da wir $A : -B = 1 : m$ gesetzt hat-
ten, so muss nun auch $-B : A' = 1 : m$ seyn, da $-B$,
welches von derselben Entfernung aus A' neutralisirt, von
welcher aus es von A neutralisirt wird, in demselben Ver-
hältniss grösser seyn muss, als A' , in welchem A grösser
ist als $-B$. Man hat daher ferner $A' = -mB$, und A'
 $+ mB = 0$. Da nun auch $mA = -B$, mithin $m^2A = -mB$,
und $-m^2A = +mB$, so erhält man, wenn in die Gleichung
 $A' + mB = 0$, $-m^2A$ statt des ihm gleichen
 $+mB$ gesetzt wird,

$A' - m^2A = 0$, und $A' = m^2A$. Die Quantität E von
freier Elektrizität, welche die Collectorplatte für sich aus
der unerschöpflichen Elektrizitätsquelle aufnehmen würde,
war aber $= A - A'$.

Daher ist nun $E = A - m^2A = A(1 - m^2)$

$$\text{und } \frac{A}{E} = \frac{A}{A(1 - m^2)} = \frac{1}{1 - m^2}$$

Durch Division von A durch E erhält man die Zahl, welche anzeigt, wie oft E in A enthalten ist, ein wie Vielfaches also A (die ganze Menge von Elektrizität, welche die Collectorplatte durch ihre Berührung mit der untern Platte des Condensators erhält) von E, d. h. von derjenigen Menge von Elektrizität ist, welche die Collectorplatte für sich, ohne mit der untern Platte in Verbindung gesetzt zu seyn, aus der unerschöpflichen El. Quelle aufnehmen würde.

$\frac{A}{E}$ oder $\frac{1}{1-m^2}$ drückt also die *condensirende Kraft* des

Condensators aus. — Wir haben gesehen, dass die Zahl m immer kleiner als die Einheit, d. h. ein wahrer Bruch seyn muss, dass sie sich aber der Einheit, welche sie nie erreichen kann, um so mehr nähert, dass also m um so grösser wird, je kleiner die Entfernungen beider Platten des Condensators sind, je dünner also die sie trennende Harzschrift ist. Je grösser nun m wird, desto grösser wird auch m^2 , desto kleiner also $1-m^2$, ein desto grösseres Vielfaches ist daher A von E, d. h. desto grösser ist die condensirende Kraft des Condensators *). Ist z. B. die Entfernung beider Platten eine solche, dass 100 Theile der E. der obern Platte 99 Theile Elektrizität der untern Platte zu binden vermögen, dass also $A : B = 100 : 99 = 1 : m$

*) Es könnte daher zweckmässig scheinen, nicht beide Platten, sondern bloss die untere mit einer Harzschrift zu versehen; dann würde aber leicht beim Aufsetzen der Collectorplatte durch Reibung ihrer metallenen Oberfläche gegen die Harzschrift der untern Fläche, E. entwickelt und dadurch das Resultat des Versuchs unsicher werden können. Sind beide Platten mit einer Harzschrift versehen, so hat man dieses nicht zu befürchten, da gleichartige Körper gegen einander gerieben nicht leicht E. entwickeln.

$$\text{folglich } m = \frac{99}{100} \text{ ist, so ist } m^2 = \frac{9801}{10000}; 1 - m^2 \\ = \frac{199}{10000}; \frac{1}{1 - m^2} = \frac{10000}{199} = 50; \text{ d. h. die Collector-}$$

platte nimmt, wenn sie mit irgend einem unerschöpflichen Elektrizitätsquell in Verbindung gesetzt wird, unter dem Einfluss der unteren Platte 50 mal mehr E. auf, als sie, ohne diesem Einfluss ausgesetzt zu seyn, aufnehmen würde.

Ich will nur einen der Wege andeuten, auf welchem man zur Ausmittelung der condensirenden Kraft eines gegebenen Condensators durch die Erfahrung gelangt. Zu diesem Zweck müssen beide Platten mit einem isolirenden Handgriff versehen seyn, um die Intensität der Elektrizität beider untersuchen zu können. Während der Collectorplatte E. mitgetheilt wird, ist die untere mit dem Boden in leitender Verbindung, welche sofort aufgehoben wird, worauf man die Platten, an ihren isolirenden Handgriffen sie haltend, von einander entfernt. Die Collectorplatte hat jetzt A, die untere Platte — B. Man untersucht nun die Spannung der E. an beiden Platten, welche diese an zwei gleich gelegenen Stellen ihrer Oberfläche zeigen. Ich werde weiter unten andeuten, wie dieses mittelst Coulomb's Drehwage geschehen kann. Da die Elektrizitäten an beiden Platten im Zustand der Freiheit sich befinden, so werden diese Spannungen die Quantitäten der Elektrizitäten an diesen einander entsprechenden Stellen der Platten, und da die Platten selbst gleich geformt und gleich gross sind, die Quantitäten der auf den ganzen Platten vorhandenen Elektrizitäten messen. Man erfährt also auch auf diese Weise das Verhältniss von A : — B oder von A : — mA, und somit lässt sich die Zahl m und $\frac{1}{1 - m^2}$, d. h. die condensirende Kraft berechnen.

Der Condensator hatte ursprünglich eine ganz andere Einrichtung, die ich nicht unerwähnt lassen kann. Er be-

stand nemlich bloß aus einer oberen Metallplatte (Collectorplatte), die auf einen ebenen *Halbleiter*, oder eine ebene, schlecht leitende Substanz, am besten aus weissem Carraramarmor, gesetzt wurde. Die Harzschicht zwischen beiden Platten fehlte ganz. Ein solcher Halbleiter nimmt durch Mittheilung so gut wie keine Elektrizität von der elektrisirten Collectorplatte auf, wobei noch überdies die Schwierigkeit der Mittheilung wegen der Plattenform und die geringe Spannung der El. in Betracht kommt, während die Wirkungen der Vertheilung dennoch statt finden.

Der Condensator gibt nicht bloß das Vorhandenseyn freier E., sondern auch die relative Intensität z. B. von zwei unerschöpflichen Elektrizitätsquellen zu erkennen. Es leuchtet nemlich ein, dass wenn man *mittelst eines und desselben Condensators* die El. zweier Elektrizitätsquellen untersucht, die erhaltenen Ausschläge die *Verhältnisse* der el. Spannung beider El. Quellen anzeigen, weil die El. in beiden Fällen um ein Gleichvielfaches verstärkt wird.

Ich habe mich lange bei dem Condensator aufgehalten, weil er in der That das wichtigste elektrische Instrument auch für den Chemiker ist, indem die El., welche sich bei verschiedenen chemischen Processen entwickelt, gewöhnlich erst mit Hülfe des Condensators wahrnehmbar gemacht werden kann. Namentlich hat man auch mittelst des Condensators bewiesen, dass durch die bloße Berührung heterogener Körper, z. B. der Metalle, E. erregt wird, und gerade diese Art der Elektrizitäts-Erregung ist, wie wir später sehen werden, die eigentliche Grundlage, auf welche sich die elektrochemische Theorie stützt.

Elektroskop, Elektrometer.

Alle leichte Körper, welche die E. leiten, können als Elektroskope benützt werden, wenn man ein Paar solcher Körper neben einander aufhängt und ihnen E. mittheilt: sie werden dann,

dann, je nach der Intensität dieser E., mehr oder weniger stark auseinander gehen. So stellen zwei Holländerkügelchen, die an den beiden Enden eines leinenen Fadens (der die E. gut leitet) aufgehängt sind, ein Elektroskop dar: man isolirt den leinenen Faden, indem man denselben an einem seidenen aufhängt.



Gewöhnlich bedient man sich zweier Strohhälmmchen oder zweier Streifen von Blattgold, die parallel und ganz nahe an einander an zwei kleinen metallenen Ringen herabhängen, die an ihrem obern Ende an einem gemeinschaftlichen, gleichfalls metallenen, Stiel befestigt sind, der in einen runden Knopf ausgeht. Theilt man daher diesem Stiel E. durch den Knopf mit, so pflanzt sich diese zu den Metalldrähten, von diesen zu den Strohhälmmchen oder Goldblättchen fort, welche sie nun durch ihr Auseinandergehen anzeigen. Es ist klar, dass je weniger der Stiel selbst von der mitgetheilten E. zurückhält, je kleiner also seine Oberfläche ist, je leichter ferner die Strohhälmmchen oder Goldblättchen sind, je mehr Freiheit in der Bewegung ihnen die Art des Aufhängens gestattet, desto empfindlicher dieser Apparat werden muss. Um die Bewegungen der Luft und anderer Zufälle zu verhüten, schliesst man den ganzen Apparat in eine Glasflasche ein, deren Hals, der vollständigern Isolirung wegen, mit Gummilack überfirnisst wird; blos der oberste Theil des Stiels ragt über die Flasche hervor. Parallel der Ebene, in welcher sich die Strohhälmmchen oder Goldblättchen (Streifen) bewegen, befindet sich eine Fläche, auf welcher eine kleine Kreiseintheilung verzeichnet ist, um die Weite des Auseinanderweichens zu messen; die 0 dieser Eintheilung entspricht der parallelen Lage der Streifen, bei welcher sie keine E. zeigen. Es ist übrigens einleuchtend, dass die Grade dieser Kreiseintheilung, wenn sie gleich gross gemacht werden,

den Graden der mitgetheilten E. nicht proportional seyn können, da die Kraft, mit welcher die Schwere die Streifen in die verticale Richtung zurückzuführen strebt, in dem Maass zunimmt, als sie schiefer geworden sind, die Abstossungskraft also, welche die Streifen auseinanderhält, mehr als doppelt so gross seyn muss, wenn die Weite des Auseinandergehens sich auf das Doppelte vergrössert. Solche Instrumente verdienen also nicht den Namen eines Elektrometers, sondern nur den eines *Elektroskops*, denn so viel ist allerdings ausgemacht, dass ein stärkeres Auseinanderweichen der Halme einem stärkern Grad von E. entspricht.

Aus der Lehre von den elektrischen Wirkungskreisen ergibt sich nun Folgendes:

1) Wenn man einen elektrisirten Körper in eine solche Nähe von dem Elektroskop bringt, dass letzteres von dem ersteren keine E. durch Mittheilung erhalten kann, so gehen die Streifen mit derselben E. auseinander, welche die des elektrisirten Körpers ist. Hat nemlich dieser Körper $\pm E.$, so wird die $\mp E.$ des Elektroskops gebunden, die $\pm E.$ desselben dagegen abgestossen und treibt die Streifen auseinander.

2) Entfernt man den elektrisirten Körper von dem Elektroskop so weit, dass letzteres nicht mehr in dem Wirkungskreis des ersteren sich befindet, so gehen die Streifen wieder zusammen, die elektrischen Erscheinungen des Elektroskops sind verschwunden, indem sich jetzt die abgestossene $\pm E.$ mit der gebundenen $\mp E.$ wieder zu $0E.$ verbindet.

3) Berührt man den Knopf des Elektroskops mit dem Finger, während sich dasselbe in dem Wirkungskreis eines elektrisirten Körpers befindet, entfernt man hierauf zuerst den Finger, und hernach auch den elektrisirten Körper, so hat man dem Elektroskop bleibende E. mitgetheilt, und zwar eine solche, welche der des elektrisirten Körpers entgegengesetzt ist. — Wenn nemlich die E. des elektrisirten Körpers $\pm E.$ ist, so leitet man durch den Finger die abge-

stossene $\pm E$ ab, die Streifen können daher, während der Finger den Knopf berührt, nicht auseinander gehen. Entfernt man aber den Finger, und dann den elektrisirten Körper, so kann sich die zuvor gebundene $\mp E$, die in ihrem gebundenen Zustand die Streifen nicht auseinander treiben konnte, frei in dem Elektroskop bewegen und treibt die Streifen auseinander. Eine Siegellackstange wird durch Reiben negativ, eine Glasstange positiv elektrisch: man kann daher durch das angezeigte Verfahren mittelst einer geriebenen Siegellackstange einem Elektroskop bleibende $+E$, mittelst einer geriebenen Glasstange aber bleibende $-E$ mittheilen. (Dass das Wort „mittheilen“ hier nicht in der gewöhnlichen Bedeutung zu nehmen ist, wird kaum nöthig seyn zu bemerken).

4) Die Elektroskope dienen nicht blos zur Wahrnehmung freier E . überhaupt, sondern man kann auch mittelst derselben die *Art* der freien E . erkennen. — Man theile, auf die in n°. 3. angegebene Weise, einem Elektroskop eine bekannte Art von E ., z. B. $+E$. mit, so dass die Streifen durch $+E$. aus einander getrieben werden. Will man nun erfahren, welche Art von E . irgend ein Körper durch Reiben angenommen habe, so nähert man denselben von einer bedeutenden Entfernung aus ganz allmählig dem Elektroskop, bis man eine Bewegung an den Streifen wahrnimmt. Gehen die Streifen noch weiter auseinander, so hat der geriebene Körper $+E$., denn da die Streifen ursprünglich mit $+E$. auseinandergehen und bei der Annäherung des elektrisirten Körpers noch weiter auseinandergehen, so muss die E ., welche ihnen zugeführt wird, ebenfalls $+E$. seyn, da sie, wenn es $-E$. wäre, vielmehr zusammengehen würden, indem diese $-E$. mit einem Theil der $+E$. zu $0E$. sich vereinigen müsste. Die E ., welche in die Streifen getrieben wird, ist aber von derselben Art mit derjenigen, welche der dem Elektroskop genäherte elektrisirte Körper besitzt, mithin hat dieser letztere $+E$. Gehen dagegen die

Streifen, welchen $+E.$ mitgetheilt wurde, bei der Annäherung des elektrisirten Körpers zusammen, so hat dieser $-E.$ — Man muss den geriebenen Körper nur langsam dem Elektroskop nähern, weil man sonst leicht ein falsches Resultat erhalten könnte. Wenn nemlich die Streifen des Elektroskops mit $+E.$ auseinandergehen, und man nähert demselben einen Körper, der $-E.$ hat, so werden die Streifen so lange zusammengehen, bis die in dieselben durch den Einfluss des elektrisirten Körpers zurückgestossene $-E.$ ihre $+E.$ zu $0E.$ neutralisirt hat; nähert man dann den Körper noch mehr, so werden sie wieder, und zwar mit $-E.$ auseinander gehen, und können sogar weiter auseinander gehen, als sie die ihnen ursprünglich mitgetheilte $+E.$ auseinander getrieben hatte. Man könnte daher, wenn man den elektrisirten Körper *sehr schnell* dem Elektroskop nähern und das anfängliche Zusammensinken der Streifen übersehen würde, leicht getäuscht werden und glauben, der Körper habe durch Reiben $+E.$ erhalten, während er doch wirklich $-E.$ erhalten hatte.

Es ist sehr zweckmässig, das Elektroskop mit dem Condensator zu verbinden; ein solches Instrument heisst ein *condensirendes Elektroskop*. Man schraubt den Knopf des



Elektroskops ab, und statt desselben die untere Platte des Condensators auf, die nun durch die Glaswände des Elektroskops isolirt ist und als Collectorplatte dient, indem man sie mittelst eines Metalldrahts mit dem unerschöpflichen Electricitätsquell in Verbindung bringt, und die obere Platte mit dem Finger berührt. Nach kurzer Zeit unterbricht man jene Verbindung, indem man, um Berührung zu vermeiden, den Draht, der die Verbindung bewirkte, mit einem Isolirstäbchen entfernt, und hebt dann die obere Platte an ihrem isolirenden Handgriff ab. Die Streifen des Elektroskops gehen nun mit der verstärkten $E.$ des Electricitätsquells auseinander. — Findet man es bequemer, sich der oberen Platte als eines Collectors zu bedienen, so bringt man diese mit dem

Elektricitätsquell in Verbindung, berührt die untere, d. h. die an das Elektroskop aufgeschraubte Platte mit dem Finger, entfernt den Finger nach einiger Zeit, und hebt hierauf die obere Platte an ihrem isolirenden Handgriff ab: die Streifen des Elektroskops gehen jetzt, was man nicht vergessen darf, mit einer E. auseinander, welche derjenigen des Elektricitätsquells entgegengesetzt ist. Diese E. ist zwar, wie aus der Theorie des Condensators erhellt, ihrem Grad nach etwas schwächer, als wenn die E. des Elektroskops von derselben Art ist, wie die des Elektricitätsquells, aber der Unterschied ist um so unbedeutender, je dünner die die Platten des Condensators von einander trennende Harzschicht ist.

Weit mehr, als die gewöhnlichen Strohalm- und Blattgold-Elektroskope, verdient die *Coulomb'sche Drehwage* den Namen eines Elektrometers. Diese besteht dem Wesentlichen nach in einem verticalen Metalldraht, dessen oberes Ende an einem festen Punkt befestigt ist, während das untere durch ein kleines Gewicht gespannt wird und eine horizontale Nadel trägt. Man lässt die elektrischen Abstossungen auf das Ende dieser Nadel wirken, und misst ihre Intensität durch den Winkel, um welchen sie die Nadel aus der Lage ihrer Ruhe ablenken; kurz man wiegt gleichsam diese Abstossungen durch die Kraft der Drehung, die, wie die Erfahrung zeigt, dem Drehungswinkel stets proportional ist. — Die Nadel wird aus Gummilack, einer sehr gut isolirenden Substanz, gefertigt, und an ein Ende derselben wird ein Hollunderkugelchen befestigt. Neben diesem Hollunderkugelchen wird ein anderes in der gleichen Horizontalebene an einem unbeweglichen, ganz dünnen Cylinder von Gummilack befestigt. Werden nun beide Kugeln, oder auch nur eine, mit einem elektrisirten und isolirten Körper berührt, so werden sie durch Mittheilung und zwar gleichartig elektrisch, stossen folglich einander ab; da jedoch nur die an der Nadel befestigte Kugel beweglich ist, so wird sich die

Nadel um einen gewissen Winkel drehen, und nach einigen Oscillationen bei einem gewissen Punkt des Gleichgewichts stehen bleiben, den man an der angebrachten Gradeintheilung findet. Dann wird der Grad der Kraft, mit welcher sich der Draht vermöge seiner Elasticität zurückzudrehen strebt, der Abstossung der beiden Kugeln das Gleichgewicht halten, mithin zum Maass dieser Abstossungen dienen können.

Mittelst der Drehwage kann man den Grad der E. auf den beiden Platten des Condensators, und damit dessen condensierende Kraft bestimmen. Mittelst des Prüfungsscheibchens *) entzieht man gleich gelegenen Stellen der beiden Platten Electricität, berührt hierauf mit demselben, nachdem ihm die E. einer der Platten mitgetheilt worden ist, die Kugeln der Wage, und misst den Drehungswinkel; man wiederholt den Versuch mit der andern Platte: die so bestimmten Drehungswinkel sind dem Grad der E. auf beiden Platten proportional.

Um diese Wage für elektrische Versuche noch empfindlicher zu machen, hat Coulomb dem Metalldraht einen einfachen Coconfaden (Seidenfaden) substituirt.

El. Entwicklung durch vom Reiben verschiedene mechanische Einwirkungen der Körper auf einander.

Wir haben bis jetzt nur eine Art betrachtet, wie durch mechanische Einwirkung der Körper auf einander Electricität erregt werden kann, nemlich die durch *Reiben*; wir haben dann weiter gesehen, wie durch die einmal erregte E., indem man sie von einer gewissen Entfernung aus auf nichtelektrisirte Körper einwirken lässt, durch die *Vertheilung*, Electricität hervorgerufen werden kann, wie ferner die Körper von andern E. durch *Mittheilung* erhalten können,

*) Das Prüfungsscheibchen ist ein kleiner an einem isolirenden Handgriff befestigter Leiter, z. B. ein kleines Goldpapierscheibchen, welches an einem Gummilackfaden befestigt ist.

wobei wir aber bemerkt haben, dass diese sogenannte Mittheilung grösstentheils auf einer Vertheilung beruht.

El. Erregung durch Druck.

Das Reiben ist die gewaltsamste Art der mechanischen Einwirkung der Körper auf einander; eine viel gelindere Art ist der blosse *Druck*, durch welchen ebenfalls bei allen Körpern E. erregt werden kann. Jedes Reiben ist zwar mit einem Druck verbunden, aber man muss doch die Elektricitäts-erregung durch Druck als eine besondere von derjenigen durch Reiben unterscheiden, weil die Erfahrung lehrt, dass das el. Verhalten zwischen zwei Körpern, wenigstens sehr oft, entgegengesetzt ausfällt, je nachdem sie durch Druck oder durch Reiben auf einander einwirken. — Auch in Beziehung auf die E. Erregung durch Druck scheint dasselbe Gesetz zu gelten, welches für die E. Erregung durch Reiben gilt, dass nemlich, wenn A gegen B gedrückt, + E. (B daher — E.), und B gegen C gedrückt ebenfalls + E. annimmt, auch A gegen C gedrückt + E. annimmt. Einige Körper werden durch den schwächsten Druck schon elektrisch und halten die E. sehr hartnäckig zurück, so namentlich der isländische Doppelspath (kohlensaurer Kalk), wenn er nur einen Augenblick zwischen trockenen Fingern gedrückt wird; er verliert die E. nicht, wenn man ihn mit einem Leiter berührt, ja selbst, wenn man ihn ins Wasser taucht. Andere Körper dagegen vermögen die durch Druck erhaltene E. nicht so gut festzuhalten, so dass man dieselben isoliren muss, um die E. bemerklich zu machen.

El. Erregung durch blosse Berührung.

Die sanfteste mechanische Einwirkung der Körper auf einander endlich ist die der *blossen wechselseitigen Berührung*. Alle heterogene Körper werden durch blosse Berührung miteinander elektrisch, der eine immer positiv, der andere ne-

gativ. Diese Art der Elektrizitäts-Erregung ist für den Chemiker ohne alle Vergleichung die wichtigste: auf ihr beruht die sogenannte *galvanische Elektrizität*. Wir werden weiter unten ausführlicher darauf zurückkommen.

El. Erregung beim Schmelzen und Gefrieren der Körper.

An die mechanischen Erregungsarten der E. durch Reiben, Druck, bei welchen eine deutliche Beziehung zur Cohäsion der Körper statt findet, schliessen sich diejenigen an, welche von einer Veränderung des Aggregationszustandes der Körper abhängen, namentlich die Erregungsarten der E. beim *Schmelzen* und *Gefrieren*. Schwefel und Chocolate z. B., die in einem Gefäss geschmolzen, abgekühlt und dann herausgenommen werden, zeigen sich stark el., besonders wenn das Gefäss mit einem Leiter in Verbindung war. Diese El. Entwicklung scheint jedoch nicht vom Schmelzen an sich, sondern vom Reiben abzuhängen, welches in solchen Fällen unter besonders günstigen Umständen wirken kann. — Die El. Entwicklung, welche sich zeigt, wenn Wasser in einem aussen mit Metall belegten Glas schnell gefriert, scheint jedoch nicht auf die El. Entwicklung durch Reiben zurückgeführt werden zu können, indem das Wasser hierbei +E. annimmt, während sonst Eis an Glas gerieben — E. erhält; vielleicht ist sie in einem Druck des entstehenden Eises gegen das Glas begründet.

El. Erregung bei der Trennung der Körpertheile.

Eine weitere sehr interessante Art der Elektrizitäts-Entwicklung ist die, welche sich *bei der Trennung der Körpertheile* zeigt, sey es nun, dass diese in einer mechanischen Trennung fester Körper bestehe, oder in einer Verdampfung von Flüssigkeiten von Körpern hinweg, welche sie aufgelöst erhalten hatten.

So zeigt sich beim Auseinanderreissen mehrerer leicht spalt-

barer Mineralien eine El. Entwicklung, und zwar nehmen die beiden Stücke entgegengesetzte El. an. Wenn man nach Becquerel eine Platte sibirischen Glimmer an einem Ende spaltet, die beiden Theile an isolirenden Stäben befestigt und mittelst dieser von einander losreißt, so zeigt sich im Dunklen ein heller bläulicher Blitz an den Stellen der Oberfläche, die auseinander gehen, und die beiden von einander gerissenen Platten zeigen starke entgegengesetzte Elektricitäten. Dieser Erfolg findet immer statt, die Glimmerblättchen mögen auch noch so dünn seyn, und da sich diesernach vermuthen lässt, dass er auch bei der Trennung zweier Atome von Glimmer statt finden würde, so ist diese Thatsache für die Theorie der Cohäsion und Krystallisation von grosser Wichtigkeit. — Ebenso entwickelt sich nach Pouillet E., wenn Flüssigkeiten von Substanzen wegdampfen, mit welchen sie chemisch verbunden waren, oder auf welche sie bei der Verdampfung chemisch einwirken; die Verdampfung *an sich* hat aber durchaus keine El. Entwicklung in ihrem Gefolge. Reines Wasser, ganz concentrirtes Vitriolöl, welches als Ganzes verdampft, so wie ganz concentrirte Salpetersäure entwickeln keine E., *wenn sie von Körpern wegdampfen, auf welche sie nicht chemisch einzuwirken vermögen*, wie z. B. von Platin; dagegen entwickelt sich E., wenn man Wasser, dem nur sehr wenig Schwefelsäure beigemischt wird, oder Auflösungen von fixen Alkalien, alkalischen Erden in Wasser, oder wässriges Ammoniak so weit erhitzt, dass sie Dämpfe bilden. Es zeigt sich hierbei der merkwürdige und für die elektrochemische Theorie sehr wichtige Umstand, dass das Wasser, welchem verschiedene Säuren zugemischt waren, + E., folglich die Dämpfe, welche von demselben sich erhoben, d. h. Wasserdämpfe, — E., dass ferner die Auflösungen des Kalis, Natrons, Baryts, Kalks in Wasser + E., mithin die von denselben sich erhebenden Wasserdämpfe — E., dagegen das wässrige Ammoniak, welches

beim Erhitzen vorzugsweise Ammoniakgas verliert, und sich allmählig in Wasser verwandelt, — E., folglich die von demselben sich erhebenden Dämpfe + E. annehmen. Demnach nimmt das Wasser beim Verdampfen aus alkalischen Auflösungen, in welchen es die Rolle der Säure spielt, — E., beim Verdampfen aus sauren Auflösungen, in welchen es die Rolle der Basis spielt, + E. an. Hierbei ist jedoch zu erinnern, dass nicht diejenige Portion Wasser verdampft, welche wirklich die Rolle der Säure oder Basis übernimmt, und dass nicht alle Säuren und Basen eine innige chemische Verbindung mit dem Wasser eingehen. — Verschiedene im Wasser aufgelöste Salze, sie mögen nun neutral, basisch oder sauer seyn, wirken in Beziehung auf die Art der entwickelten E. wie die Säuren, d. h. die von solchen Flüssigkeiten sich erhebenden Dämpfe nehmen + E. an.

Diese Versuche sind leicht anzustellen. Man bringt die untere Platte des Condensators mittelst eines Metalldrahts mit einem Platinschälchen in Verbindung, in welches die zu untersuchende Flüssigkeit gegossen wird, welche man mittelst eines Brennglases erhitzt; am sichersten wäre es, wenn die untere Platte selbst Platin wäre, und mit einem in ein Schälchen endenden Platindraht in Verbindung gesetzt würde. Man kann auch die untere Platte mit einem Messingstab in Verbindung setzen, der in eine Messingplatte endet, auf den man einen glühenden Platintiegel u. s. f. stellt, in welchen die zu untersuchende Flüssigkeit gegossen wird.

Während beim Verdampfen von Wasser aus Platingefässen, die keine zersetzende Einwirkung auf dasselbe äussern, keine El. Entwicklung statt findet, so findet dagegen eine solche statt, wenn Wasser aus einem glühenden Eisen- oder Kupfer-Tiegel, welche Metalle durch dasselbe oxydirt werden, verdampft; das Elektrometer erhält dabei — E., der Dampf folglich + E.

El. Erregung bei der Verbindung der Körpertheile.

Auch bei der Verbindung der Kohle und des Wasserstoffs mit dem Sauerstoff hat Pouillet Elektrizitäts-Entwicklung wahrgenommen: die Kohle und der Wasserstoff nehmen $-E.$, die gebildete Kohlensäure und die Wasserdämpfe $+E.$ an.

Um dieses zu zeigen, schneidet man einen Kohlencylinder, stellt ihn mit seiner Basis auf die mit dem Condensator verbundene Platte und zündet sein oberes Ende an; man erhält auf diese Weise die $-E.$, welche die Kohle annimmt. Fängt man zugleich das gebildete kohlen-saure Gas in der Entfernung von einigen Zollen mit einer Messingplatte auf, die mit einem zweiten Condensator in Verbindung steht, so lässt sich auch die entgegengesetzte $+E.$, welche die Kohlensäure angenommen hat, nachweisen. Bei der Verbrennung des Wasserstoffgases verfährt man auf folgende Weise. Man lässt das Wasserstoffgas aus einer Glasröhre ausströmen, so dass es, an der Mündung derselben angezündet, eine verticale Flamme von ungefähr 3 Zoll Länge auf 4—5 Linien Breite hat. Die Elektrizität wird dem Condensator durch einen Platindraht zugeführt, der in eine Spirale aufgerollt ist. Ist die Spirale so weit, dass sie nur das Aeusserere der Flamme berührt, so erhält man $+E.$; steckt man die Spirale bis ungefähr zur Hälfte des glänzenden Theils der Flamme hinein, so erhält man keine deutliche Zeichen von $E.$; nimmt man dagegen eine Spirale von so kleinem Durchmesser, dass sie, wenn sie in das Innere der Flamme eingesenkt wird, von allen Seiten wohl eingeschlossen ist, so erhält man $-E.$ Das Innere der Flamme, welches von dem Wasserstoffgas ausgefüllt wird, das erst, wenn es nach aussen gelangt, verbrennt, hat also $-E.$, der äussere Umfang derselben, den die durch die Verbrennung gebildeten Wasserdämpfe einnehmen, $+E.$, und in der Flamme selbst gibt es eine in Beziehung auf Elektrizität indifferente Schicht. — Verschiedene unbedeutende Umstände können übrigens auf diese sehr delicates Versuche störend einwirken.

El. Entwicklung beim Erwärmen gewisser krystallisirter Körper; Pyroelectricität.

Endlich entwickelt sich auch *beim blossen Erwärmen gewisser krystallisirter Körper* Electricität, und zwar vorzüglich, doch nicht ausschliessend, beim Erwärmen solcher Körper, welche an ihren beiden Enden unsymmetrisch krystallisirt sind, d. h. nicht dieselben Flächen oder nicht dieselbe Anzahl von Flächen besitzen, wie dieses namentlich bei dem Turmalin der Fall ist, der diese Eigenschaft, durch Erwärmung elektrisch zu werden, in ausgezeichnetem Grade besitzt. Solche Körper nennt man *pyroelektrische*.

Diese Eigenschaft ist jedoch nicht durch die Wärme *an sich* bedingt; denn ein Turmalin-Krystall, der so weit erhitzt worden ist, dass er sich an seinen beiden Enden elektrisch zeigen würde, wenn man den äusseren Wärmequell entweder entfernte, so dass er sich wieder abkühlen müsste, oder wenn man diesen Wärmequell so fortwirken liesse, dass die Temperatur des Krystalls noch ferner sich erhöhte, zeigt keine Spur von E., wenn seine Temperatur stationär wird, d. h. wenn der äussere Wärmequell in einem solchen Grade einwirkt, dass die Temperatur des Krystalls sich gleich bleibt. Nur also in dem Fall, wenn die erhöhte Temperatur des ganzen Krystalls *fällt*, oder noch mehr *steigt*, zeigt sich E. an beiden Enden desselben, und zwar ist die E. des einen Endes der des andern entgegengesetzt: die entwickelte Electricität ist eine *polarische*.

Diese Electricitäts-Entwicklung nimmt erst bei einer über $+ 30^{\circ}$ erhöhten Temperatur ihren Anfang, und dauert bei stärkerer Erhitzung fort, so lange die Temperatur nur nicht stationär wird. Ist dieses der Fall, so hört sie auf, beginnt mit dem Fallen der Temperatur sogleich wieder, aber auf eine umgekehrte Weise, nemlich so, dass das früher positive Ende des Krystalls negativ, und das negative positiv wird.

Man hat auch bemerkt, dass die E., welche der Turmalin beim Erkalten von einer hohen Temperatur annimmt, stärker ist als die, welche er bei steigender Erwärmung bis zu dieser Temperatur erhält, und dass die Stärke der E. nicht, wie man hätte erwarten können, mit der Grösse der Temperaturveränderungen im Verhältniss steht; dass ferner, wenn man einen Turmalin in dem Zustand, in welchem er polarische E. zeigt, in zwei Stücke zerbricht, beide Stücke polarische E. zeigen. Das merkwürdigste ist aber, dass wenn man nur einen der Pole des Turmalins erhitzt oder erkaltet, dieser nach den Versuchen von Becquerel die Art von E. annimmt, welche er angenommen haben würde, wenn der ganze Krystall erhitzt oder erkaltet worden wäre, dass dann aber der andere Pol so lange keine E. zeigt, als die erhitzende oder erkaltende Ursache ihren Einfluss auf ihn noch nicht ausgeübt hat, so dass also in diesem Fall (da auch an keiner andern Stelle des Krystalls die entgegengesetzte E. wahrgenommen werden konnte) nur *eine* Art von E., die vom Pol aus allmählig abnimmt, ohne gleichzeitiges Hervortreten der entgegengesetzten, erregt würde; eine Erfahrung, die, wenn sie sich bestätigte, ganz isolirt dastehen und aus dem, was wir bis jetzt von der Elektrizität wissen, nicht erklärbar seyn würde.

Die E. des Turmalins hat in den Spitzen desselben ihren Sitz, sie nimmt an beiden Enden, von den Spitzen des Krystalls gegen dessen Mitte, sehr schnell ab, so dass sie schon in sehr geringer Entfernung von den Spitzen beinahe Null ist.

Nach Brewster zeigt sich sogar das *feinste Pulver* des Turmalins noch pyroelektrisch; diese Eigenschaft kann daher nicht auf der Structur des ganzen Krystalls beruhen.

Es gibt, ausser dem Turmalin, eine Menge von Mineralien, und noch überdiss eine Menge künstlich dargestellter Salze, welche ähnliche pyroelektrische Erscheinungen zeigen.

Galvanische Elektrizität *).

Wir kommen nun auf diejenige Erregungsart der E. zurück, welche bei der sanftesten mechanischen Einwirkung der Körper auf einander, bei der blossen *wechselseitigen Berührung* derselben erfolgt, und welche die Chemie weit mehr als alle übrigen interessirt.

Man hat diese Elektrizitäts-Erregung zuerst blos bei guten Leitern der Elektrizität, namentlich bei den Metallen beobachtet und gefunden, dass bei der Berührung irgend zweier heterogener Metalle E. erregt wird, wobei das eine Metall + E., das andere - E. annimmt, dass jedoch die Intensität der beiden E., je nach Verschiedenheit der Metalle sehr verschieden ausfällt.

*) Ich bin bei der Darstellung der Lehre von dem Galvanismus fast ausschliessend Fechner's classischem Werke: *Lehrbuch des Galvanismus und der Elektrochemie*, Leipzig 1829. gefolgt, welches er als dritten Band seiner Bearbeitung von Biot's *Lehrbuch der Experimentalphysik* einverleibt hat. In diesem Werke ist nicht blos das früher bekannte mit grosser Klarheit und Gründlichkeit abgehandelt, sondern es enthält auch eine Menge eigenthümlicher Untersuchungen von Fechner, welche gerade über die verwickeltsten Punkte der Lehre von dem Galvanismus Licht verbreiten. — Diejenigen, welche tiefer in diesen Gegenstand eindringen wollen, werden daher das genannte Werk selbst in Verbindung mit Fechner's *Maassbestimmungen über die galvanische Kette*, Leipzig 1831. und desselben *Repertorium über Experimentalphysik*, 3 Bände. (Leipzig 1832) studiren.

Fundamentalversuche.

Man kann die Versuche, durch welche diese Elektrizitäts-Erregung bewiesen wird, auf verschiedene Weise anstellen.

1) Man nehme zwei Scheiben von verschiedenen Metallen, z. B. die eine von Zink, die andere von Kupfer, beide gleich gross, vollkommen eben, und in ihrer Mitte mit einem senkrecht auf der Ebene der Scheiben befestigten isolirenden Stab versehen, mittelst dessen man die Scheiben mit einander in Berührung bringen und wieder von einander trennen kann, ohne sie selbst zu berühren. Man nähere die Scheiben einander, bis sie sich berühren, trenne sie hierauf von einander, indem man sie in paralleler Richtung von einander abzieht und untersuche nun die E., welche jede derselben angenommen hat, mittelst des Condensators, indem man jede einzelne Scheibe mit der Collectorplatte desselben in Berührung bringt *) und die andere Platte des Condensators mit dem Boden in leitende Verbindung setzt: man wird finden, dass das Zink + E., das Kupfer - E. angenommen hat.

Die gewöhnlichen Elektrometer sind zu wenig empfind-

*) Die Collectorplatte muss von demselben Metall seyn, aus welchem die Scheibe gemacht ist, mit welcher sie berührt wird. Wäre sie von einem andern Metall, so könnte dieses einen Einfluss auf das Resultat des Versuchs haben, weil die Scheibe durch ihre Berührung mit der heterogenen Collectorplatte selbst El. erregen würde, während dieses bei Metallen von derselben Natur nicht der Fall ist. Um daher die Art der El. zu untersuchen, welche Zink und Kupfer durch ihre gegenseitige Berührung annehmen, sollte man sich eines Condensators bedienen, dessen eine Platte Zink, die andere Kupfer ist. Jede Platte kann dann nach Belieben als Collectorplatte benützt werden.

lich, um die schwache E., welche bei solchen Versuchen erregt wird, ohne Hülfe des Condensators wahrnehmbar zu machen, und selbst dann muss man in der Regel die Collectorplatte mit der Metallscheibe wiederholt berühren, um die erregte E. merkbar zu machen. Man muss dann, nach jedesmaliger Berührung, beide Scheiben, namentlich auch diejenige, welche mit dem Condensator nicht in Berührung kommt, durch Berührung mit dem Finger zuvor entladen, dieselben hierauf wieder in Berührung mit einander bringen, und jetzt die Berührung des Condensators mit derselben Scheibe, wie zuvor, wiederholen.

Will man z. B. die \pm E., welche die Zinkscheibe durch ihre Berührung mit der Kupferscheibe annimmt, nachweisen, so lässt man beide Scheiben einander berühren, trennt sie dann, und berührt nun die kupferne Collectorplatte des Condensators, dessen andere Platte mit dem Boden in leitender Verbindung steht, mit der Kupferscheibe. Man entladet jetzt die Kupferscheibe und auch die Zinkscheibe durch Berührung mit dem Finger, bringt hierauf beide mit einander, an ihrem isolirenden Stab sie haltend, von neuem in Berührung, trennt sie, und berührt nun die Collectorplatte zum zweitenmal mit der Kupferscheibe, wiederholt dieses 7 oder 8mal und hebt dann erst die obere Platte des Condensators ab. Man findet dann, dass die kupferne Collectorplatte des Condensators von der Kupferscheibe $-$ E. angenommen hat, dass mithin die Zinkscheibe durch ihre Berührung mit der Kupferscheibe \pm E. entwickelt haben musste.

2) Man verfertige die Platte des Condensators aus denselben Metallen, aus welchen die Scheiben gemacht sind, so dass also die eine Zink, die andere Kupfer ist. Man lasse die beiden Platten auf einander liegen, ohne, wie zuvor, die eine derselben mit dem Boden in leitende Verbindung zu setzen, so dass also beide isolirt sind. Man verfare mit der Berührung und Trennung der Zink- und Kupferscheibe ganz wie zuvor, berühre aber jedesmal die Zinkplatte des

Con-

Condensators mit der Zinkscheibe, und die Kupferplatte desselben mit der Kupferscheibe. Trennt man nach einigemal wiederholten Berührungen die Condensatorplatten, so findet man die Zinkplatte mit + E., die Kupferplatte mit - E. geladen. — Da die Elektricitäten, welche man bei diesem Versuch den Condensatorplatten mittheilt, einander gegenseitig binden, so werden diese Platten dadurch befähigt, weitere Mengen davon aufzunehmen und machen die so verstärkte E. durch das Elektrometer erkennbar. Da die Metalle der Scheiben die gleichen sind, wie die der Platten des Condensators, welche die Scheiben berühren, so kann durch diese Berührung keine E. erregt und desswegen auch das Resultat des Versuchs nicht unsicher gemacht werden.

Bei der blossen Berührung also von Zink und Kupfer, die beide isolirt sind, nimmt ersteres + E., letzteres - E. an, und es fragt sich nun, welche Vorstellung man sich von dieser Erregungsart der E. zu machen habe? Die einfachste Annahme ist offenbar die, dass ein Theil des Elektricums von dem Zink sowohl als von dem Kupfer zersetzt werde, dass die - E. dieses Elektricums von dem Zink auf das Kupfer, die + E. des Elektricums aber von dem Kupfer auf das Zink übergehe, dass somit diese Elektricitäts-Erregung in einem wechselseitigen Empfangen und Hergeben entgegengesetzter Elektricitäten bestehe, wobei jedes Metall noch überdiss die Art von E. zurückbehält, welche derjenigen, die es an das andere abgibt, entgegengesetzt ist.

Vorderhand können wir uns mit dieser einfachen Vorstellung begnügen; später werden wir jedoch sehen, dass die elektrochemische Theorie selbst eine anders modificirte Vorstellung von dem, was hierbei vorgeht, fordert.

Die ihrer Natur nach unerklärte Kraft, welche bei der Berührung der Körper eine Zersetzung des Elektricums bewirkt und dadurch freie E. erregt, nennt man die *elektromotorische* Kraft, und die Combination zweier solcher Me-

talle einen *Elektromotor*, der also wesentlich aus zwei heterogenen Metallen oder überhaupt aus zwei heterogenen Körpern besteht, die durch ihre gegenseitige Berührung Elektrizität entwickeln.

Würde aber bei der Berührung heterogener Körper bloß die elektromotorische Kraft thätig seyn, so sollte die ganze Menge des in beiden Körpern enthaltenen Elektricitums zersetzt und die $+E$. desselben auf der einen, die $-E$. auf der andern Platte sich anhäufen. Dieses ist aber nicht der Fall, vielmehr erreicht die E . Erregung sehr bald eine Grenze, die sie nicht zu überschreiten vermag; erst nachdem man die Scheiben durch Berührung entladen hat, erregen sie durch ihre gegenseitige Berührung von neuem E ., die dieselbe Stärke wie zuvor erhält, und dieses kann ins Unendliche wiederholt werden. Die erregte E . muss es also selbst seyn, was der Fortwirkung der elektromotorischen Kraft einen Widerstand leistet.

Man sieht übrigens sehr leicht ein, dass aus derselben Ursache, aus welcher die Zersetzung des Elektricitums beim Reiben der Körper eine Grenze hat (vergl. S. 632.), auch diese bei der Berührung erfolgende Zersetzung des Elektricitums nothwendig eine Grenze haben, und dass diese Grenze früher erreicht werden müsse, als die ganze Menge des Elektricitums, die doch in jedem Körper als eine endliche zu betrachten ist, zersetzt seyn kann. Je grösser nemlich die Menge der erregten E . wird, desto mehr wird auch

a) die Repulsionskraft der auf einer Scheibe sich anhäufenden El . Theilchen vergrössert, vermöge welcher diese sich bestreben, auf die andere Scheibe überzutreten und die dort angehäufte entgegengesetzte E . zu neutralisiren, d. h. eine Recomposition des Elektricitums zu bewirken;

b) die anziehende Kraft der auf beiden Scheiben sich anhäufenden entgegengesetzten Elektrizitäten zunehmen, zuletzt bis auf einen solchen Grad, dass sie sich wirklich zu OE . wie-

der verbinden würden. Die Zersetzung des Electricums wird also nur so lange fort dauern können, bis die Repulsivkraft der auf jeder Scheibe angehäuften Electricität, nebst der Anziehungskraft der entgegengesetzten Electricitäten beider Scheiben, der elektromotorischen Kraft das Gleichgewicht hält, und je stärker diese letztere ist, desto später wird auch jene Grenze erreicht, d. h. desto stärker wird die el. Ladung der Scheiben werden. Daher nimmt auch, wenn nur eine der beiden sich berührenden Scheiben isolirt, die andere aber mit dem Boden in leitende Verbindung gesetzt wird, die isolirte Scheibe eine doppelt so starke Ladung an, als sie angenommen haben würde, wenn *beide* Scheiben isolirt worden wären. Die E. der nicht isolirten Scheibe ist nemlich jetzt Null; die elektromotorische Kraft hat daher nicht mehr der Anziehungskraft der Electricitäten auf beiden Scheiben, sondern nur noch der Repulsivkraft der Electricitätstheilchen auf der isolirten Scheibe das Gleichgewicht zu halten: die Kraft also, welche der elektromotorischen Kraft Widerstand leistet, und welche man daher die *recompensirende Kraft* nennen kann, wird auf die Hälfte reducirt, wenn man die eine der Scheiben isolirt.

Man kann daher auch den Versuch n^o. 1. so anstellen, dass man die eine Scheibe auf eine nicht isolirende Unterlage, z. B. die Hand, legt, und die andere, isolirte, mit dem Condensator prüft. Man wird dasselbe Resultat, nur einen stärkeren Grad von E. erhalten.

Was die Art betrifft, wie die entgegengesetzten Electricitäten auf den einander berührenden Scheiben während der Berührung derselben vertheilt sind, so lässt sich schon im Voraus erwarten, dass, da die Berührung eigentlich nichts Anderes, als eine sehr grosse Annäherung der Scheiben ist, diese einander gegenseitig die Dienste eines Condensators leisten werden, und dass daher an den Flächen, an welchen sich die Scheiben berühren und die entgegen-

gesetzten EE. der Scheiben einander gegenseitig binden, die Intensität der E. ohne alle Vergleichung grösser seyn werde, als auf der übrigen Oberfläche. Dieses erhellt wirklich aus den Versuchen von Volta und Fechner. Volta nahm eine sehr glatte und ebene Silberplatte, in welcher sich 3 ganz durch die Platte hindurchgehende kleine Löcher befanden, die ein gleichseitiges Dreieck bildeten. In diese Löcher brachte er drei silberne Schraubchen, deren Spitzen $\frac{1}{10}$ Linie, oder etwas mehr oder weniger, über die ebene Platte hervorragten. Auf diese 3 Spitzen wurde nun eine ebenfalls ganz glatte und ebene Zinkplatte gesetzt, welche mithin die Silberplatte nur in drei Punkten berührte; die entwickelte E. war dennoch gross genug, um wahrnehmbar gemacht werden zu können, und sie wurde weit beträchtlicher, als die Platten einander so weit genähert wurden, dass kaum noch das Licht zwischen ihnen durchgehen konnte, ja sie wurde in diesem letztern Fall fast eben so stark, als bei der unmittelbaren Berührung. — Wurde dagegen die eine Platte mit der andern in einem Winkel, oder zwar horizontal aber nur an einem kleinen Theil des Randes in Berührung gebracht, kurz so, dass die Flächen der Platten selbst, die kleine Stelle ausgenommen, an der sie einander berührten, in bedeutender Entfernung sich befanden, so war die erhaltene E. weit schwächer, ungeachtet in diesem Fall der Berührungspunkte weit mehrere waren, als vorher. —

Wenige Punkte wirklicher Berührung äussern also, wenn sie mit einer Menge anderer in Verbindung stehen, die sich einander sehr nahe befinden, eine stärkere Wirkung, als jeder grössere Contact, wo aber die einander gegenüberliegenden Oberflächen um vieles kleiner, oder einander nicht in dem Grade genähert sind.

Wenn man auf eine, isolirte oder nicht isolirte, Zinkscheibe eine isolirte Kupferscheibe legt, so zeigt letztere, wenn sie von der Zinkscheibe getrennt wird, mit dem Con-

densator untersucht, — E. Legt man dagegen auf die Zinkscheibe eine andere Kupferscheibe von den gleichen Dimensionen mit der vorigen, und berührt nun diese wiederholt mit der übertragenden isolirten Kupferscheibe, so wird man kein deutliches Zeichen von E. am Condensator bemerken können. Wäre auf der mit der Zinkscheibe in Berührung befindlichen Kupferscheibe die E. durchaus frei und gleichförmig vertheilt, so würde sie der zweiten sie berührenden Kupferscheibe die Hälfte ihrer E. mittheilen, da diese, als ein gleichartiges Metall, durch seine eigene Berührung keine E. erregt, und man müsste, wenn man die Berührungen wiederholte, gleich starke Zeichen von E. am Condensator erhalten, wie wenn man die Kupferscheibe selbst, welche die Zinkscheibe berührt, von letzterer trennte, mit dem Condensator in Verbindung setzte, und die Berührungen nur halb so oft wiederholte. Man erhält aber in der That im ersteren Fall keine deutliche Zeichen von E., woraus erhellt, dass eine isolirte Kupferscheibe, mit welcher man die mit dem Zink in Berührung befindliche Kupferscheibe berührt, letzterer keine merkliche Menge von E. zu entziehen vermag, dass also die E., welche bei der Berührung von Kupfer und Zink wirklich erregt wird, *grösstentheils* in einem Zustand von Gebundenheit sich befindet und erst bei der Trennung der Scheiben von einander in Freiheit gesetzt wird, und dass nur ein sehr kleiner Theil dieser E. auf den in gegenseitiger Berührung befindlichen Scheiben im Zustand von Freiheit sich befindet.

Wenn man nun dagegen den Versuch auf die Weise anstellt, dass man zwar die Kupferscheibe mit der Zinkscheibe in Berührung lässt, aber, indem man die Zinkscheibe mit dem Erdboden in leitende Verbindung bringt, die Kupferscheibe mit der Collectorplatte des Condensators, welche in diesem Fall von Kupfer seyn muss, unmittelbar in Berührung setzt, so wird man jetzt deutliche Zeichen von — E.

erhalten. Aber die Quelle dieser E. ist verschieden von der bei den vorigen Versuchen. Werden nemlich die Scheiben nach der Berührung von einander *getrennt* und dann mit dem Condensator in Verbindung gesetzt, so ladet sich dieser *hauptsächlich* durch die gebundene, bei der Trennung frei werdende E. der Scheiben; werden aber die sich berührenden Scheiben *nicht getrennt*, die eine aber (Zink) mit dem Erdboden, die andere (Kupfer) mit dem Condensator in Verbindung gesetzt, so kann sich dieser zwar durch die *gebunden bleibende* E. des Kupfers nicht laden, er wird sich aber durch die *freie* E. desselben laden, die zwar an sich sehr schwach ist, aber jetzt sich augenblicklich, weil die E. der andern (Zink) Scheibe abgeleitet ist, wieder erzeugen kann, und dadurch ihre Schwäche ersetzt.

Wenn der Ausschlag des Condensators von der E. der *getrennten* Scheiben abhängt, so kommt Alles auf die Grösse und Glätte der Flächen an, mit welchen man die Scheiben einander berühren lässt, und wenn man z. B. eine Zinkscheibe mit der Ecke einer isolirten Kupferscheibe berührt, so wird der Condensator von letzterer, nachdem sie von ersterer getrennt worden, doch keine merkliche Spur von El. annehmen, weil wegen der kleinen Berührungsgrösse nur eine sehr kleine Quantität E. von starker Intensität durch die Berührung entstehen kann, die sich nach der Trennung auf der Scheibe ausbreitet, und auch, wenn die Scheiben nicht sehr gross sind, die Menge der während der Berührung gleichförmig verbreiteten, freien El. ebenfalls sehr gering ist. — Wenn dagegen der Ausschlag des Condensators von der sich auch während der Berührung gleichförmig verbreitenden, freien E. abhängt, so ist es ganz gleichgültig, ob die Berührung mit einer grossen oder kleinen Fläche bewerkstelligt wird.

Man kann daher auch, um die El., welche z. B. Kupfer durch seine Berührung mit Zink annimmt, nachzuweisen,

auf folgende einfache Art verfahren. Man nimmt einen Condensator, dessen untere Platte Kupfer ist, und dessen obere von einem beliebigen Metall seyn kann. Die obere wird mit dem Boden in Verbindung gesetzt, während man die untere mit einem Zinkstab, den man in der Hand hält, einen Augenblick berührt. Man entfernt zuerst den Zinkstab, hebt hierauf die obere Platte ab, und findet nun, dass das mit dem Condensator verbundene Elektrometer — E. anzeigt. — Hier wird diese — E. blos durch die gleichförmig verbreitete El. hervorgerufen, welche durch die Berührung des Kupfers mit dem Zink erregt wird, und sich, da sie durch die + E. der obern Platte des Condensators gebunden wird, augenblicklich von Neuem wieder erzeugt.

Es ist also durchaus wesentlich, bei allen Versuchen dieser Art, die *während der Berührung gebundene El.* von der *nicht gebundenen, freien und gleichförmig vertheilten* zu unterscheiden, und ungeachtet die erstere eine viel grössere Intensität hat, als die letztere, so kommt doch nur allein diese letztere in allen denjenigen Fällen in Betracht, wo die Berührung nicht aufgehoben wird, und sie ist daher in praktischer Hinsicht von viel grösserer Wichtigkeit. Wenn eine voltasche Säule z. B. in Thätigkeit gesetzt wird, so bleiben die Metalle, welche die Plattenpaare derselben bilden, beständig in Verbindung miteinander, und alle Erscheinungen an der Säule hängen daher von der freien, auf den Metallen gleichförmig verbreiteten, El. ab.

Es ist klar, dass mit der Grösse der leitenden Oberflächen, welche mit den einander berührenden Scheiben in Verbindung stehen, auch die Intensitäten der sich gleichförmig vertheilenden EE. ändern, und sich überhaupt umgekehrt wie diese Oberflächen verhalten müssen, denn in demselben Verhältniss, in welchem die Flächen grösser werden, auf welchen sich diese El. ausbreiten, muss auch die Intensität oder die Dicke der elektrischen Schicht abnehmen, da

die absolute Quantität von El., welche auf beiden einander berührenden Scheiben durch die Berührung erregt wird, gleich gross ist. Die Erfahrung lehrt auch wirklich, dass wenn die Platten, also die Ableitungsgrössen gleich gross sind, auch die Intensität der El. auf beiden gleich gross ist, dass aber, wenn die eine Platte mit dem Boden verbunden, ihre Ableitungsgrösse mithin unendlich gross ist, während die andere Platte isolirt ist, die El. auf der ersteren unendlich klein d. h. = 0 gefunden wird.

Dagegen hat man alle Ursache anzunehmen, dass so verschieden auch das relative Verhältniss dieser Intensitäten ist, dennoch immer die Summe der Intensitäten sich gleich bleibt, und ihrer Grösse nach von der elektromotorischen Kraft der sich berührenden Metalle abhängt und dieser als Maass dient; daher wird auch, wenn nur die eine Scheibe isolirt, die andere mit dem Boden in Verbindung gesetzt wird, die El. der ersteren durch die Berührung *doppelt so gross*, als wenn *beide* Scheiben isolirt werden, weil nemlich die Intensität der nicht isolirten Scheibe dann = Null wird.

Mittelst der angeführten Methoden lässt sich die durch die Berührung heterogener Metalle erregte El. blos bei denjenigen Metallen nachweisen, welche in so grosser Menge erhalten oder so leicht bearbeitet werden können, dass man aus ihnen Condensatorplatten verfertigen kann. Es gibt jedoch ein leichtes Mittel, diese El.-Erregung auch bei solchen Metallen zu prüfen, welche in geringer Menge zu erhalten und schwer zu bearbeiten sind. Dieses Mittel bieten uns zwei, auch in anderer Hinsicht höchst wichtige Thatsachen an die Hand, dass *Flüssigkeiten, welche keine bemerkbare chemische Einwirkung auf die Metalle zeigen, durch ihre Berührung mit Metallen das elektromotorische Verhältniss derselben nicht ändern, und blos als Leiter der durch Berührung*

von Metallen mit Metallen erregten El. wirken. Diese Thatsachen ergeben sich aus folgenden Versuchen.

a) Wenn man die untere kupferne Platte eines Condensators mit Zink berührt, während die obere mit dem Boden in Verbindung ist, so erhält, wie wir vorher S. 681. gesehen haben, die untere El., und zwar $- E$. Aendert man aber jetzt den Versuch auf die Weise ab, dass man auf die untere Platte ein Blättchen befeuchtetes Papier legt, und nun dieses mit Zink berührt, so dass also das Kupfer mit dem Zink nicht unmittelbar, sondern nur unter Zwischenwirkung des feuchten Blättchens in Berührung kommt, so erhält man, nach Abhebung der oberen Platte, keine merkliche Zeichen von El. Dieser Versuch beweist 1) dass durch das befeuchtete Papierblättchen die elektromotorische Wirkung des Zinks auf das Kupfer unterbrochen wird, 2) dass das Blättchen selbst durch seine Berührung mit den Metallen keine wahrnehmbare El. erregt hat.

b) Wenn man aber jetzt den so eben angeführten Versuch mit der Abänderung wiederholt, dass man das befeuchtete Papierblättchen mit Zink berührt, *das an Kupfer angelöthet ist*, welches letztere man in der Hand hält, so erhält man nach Abheben des Deckels El., und zwar in diesem Fall $+ E$. Das an Kupfer angelöthete Zink nimmt nemlich durch seine Berührung mit dem Kupfer $+ E$. an, *welche das befeuchtete Blättchen zu der kupfernen Platte des Condensators fortleitet*. Würde man das befeuchtete Blättchen mit dem Kupferende eines Stabs berühren, der aus einem Kupfer- und einem Zink-Stab zusammengesetzt ist, so würde der Condensator $- E$. erhalten.

Die kleinsten Stücke von Metallen, die man mit einander in Verbindung bringt, reichen jetzt hin, die durch ihre Berührung erregte El. wahrnehmbar zu machen, indem man diese durch Hülfe eines befeuchteten Papiers dem Condensator zuleitet.

Indem man auf diese Weise die El. untersucht hat, welche bei der Berührung verschiedener Metalle erregt wird, fand man, dass sie nicht von gleicher Stärke, d. h. dass die elektromotorische Kraft eine verschieden grosse und in manchen Fällen so schwach ist, dass sie mittelst des Condensators nicht wahrnehmbar gemacht werden kann. Es gibt jedoch andere empfindlichere Instrumente, durch welche der Beweis geführt werden kann, dass nicht nur bei der Berührung aller Metalle, sondern sogar bei der Berührung von irgend zwei heterogenen Körpern El. erregt wird, so dass die Heterogenität die einzige Bedingung dieser Art von Elektrizitätserregung ist.

Wenn man die Metalle in einer solchen Reihe aufstellt, dass jedes vorausgehende durch seine Berührung mit dem nachfolgenden + E. und mithin durch seine Berührung mit dem ihm selbst vorausgehenden - E. annimmt, auf folgende Weise :

+
Zink
Blei
Zinn
Eisen
Kupfer
Silber
—

so lehrt die Erfahrung 1) dass (gerade wie dieses auch bei der El.-Entwicklung durch Reiben und Druck der Fall war) jedes Glied durch seine Berührung mit *jedem* ihm nachfolgenden + E. annimmt, 2) dass je grösser der Abstand zweier Glieder ist, desto grösser auch die elektromotorische Kraft derselben ist, so dass z. B. die Berührung von Zink und Silber eine stärkere El.-Erregung im Gefolge hat, als die Berührung von Zink mit dem dem Zink näher stehenden Kupfer.

Es könnte der Zweifel entstehen, ob nicht die EL.-Erregung durch Berührung ihren Grund in einer Reibung haben könne? Dieser Zweifel wird aber durch die einfache Thatsache gehoben, dass eine solche EL.-Erregung eben so gut statt findet, wenn man einen Metallstab aus zwei heterogenen Metallen, z. B. Zink und Kupfer verfertigt, die man an einander löthet. Nimmt man einen solchen Stab an seinem Zinkende in die Hand, und berührt mit seinem Kupferende die kupferne Platte eines Condensators, die, mit blossem Kupfer berührt, keine EL. annimmt, so erhält diese Platte — E., ungeachtet hier von einem Druck oder einer Reibung nicht die Rede seyn kann,

Nachdem wir in dem Vorhergehenden gezeigt haben, dass durch die Berührung zweier heterogener Metalle EL. erregt wird, wobei immer das eine + E., das andere — E. annimmt, nachdem wir die Art betrachtet haben, wie die erregte EL. auf den beiden Metallen während ihrer Berührung vertheilt ist, und den wesentlichen Unterschied, der zwischen der freien und gebundenen EL. statt findet, erörtert haben, so ist nun die nächste Frage, die sich von selbst aufdringt, die, ob nicht die ihrer Intensität nach immer sehr schwache EL., welche durch die Berührung zweier Metalle erregt wird, nicht etwa dadurch verstärkt werden könne, dass man *mehrere* solcher Plattenpaare mit einander in Verbindung setzt? Theorie und Erfahrung zeigen aber, wie wir gleich sehen werden, dass dieses nicht der Fall ist, dass namentlich mehrere Plattenpaare von Kupfer und Zink, die man nach folgender Ordnung auf einander schichtet: Kupfer, Zink; Kupfer, Zink u. s. f., nicht mehr leisten, als ein einziges Plattenpaar, indem die Endglieder jeder solchen aus blossen Metallen, *ohne feuchte Zwischenleiter*, aufgeschichteten Säule nicht schwächer und nicht stärker elektrisch werden, als wenn sie sich *unmittelbar* berührten.

Betrachten wir zuerst den Fall, wo auf ein aus Kupfer und Zink bestehendes Plattenpaar KZ eine weitere Kupferplatte K' gesetzt wird, so dass man erhält: KZK'; die unterste Kupferplatte K sey mit dem Boden in Verbindung, die oberste K' mit einem isolirenden Stiel versehen, mittelst dessen sie von der Zinkplatte Z abgehoben werden kann. Die - E., welche die untere K durch ihre Berührung mit Z entwickelt, wird, ihrem freien Antheil nach, ganz in den Boden abgeleitet werden, dagegen wird die freie + E., welche Z durch seine Berührung mit der *unteren* K erhält, nicht in den Boden abgeleitet werden, und sich auch nach der oberen K' zu verbreiten. Diejenige freie + E. aber, welche Z durch seine Berührung mit der *oberen* (isolirten) K annimmt, wird ebenfalls, da sie durch die untere K mit dem Boden in leitende Verbindung gesetzt ist, ganz abgeleitet werden, und so wird also die freie + E., welche Z durch seine Berührung mit K annimmt, einer eben so starken freien - E., welche K' durch seine Berührung mit Z erhält, begegnen, und diese beiden El. werden sich zu OE. neutralisiren. Man wird daher, sofern *blos* die Erscheinungen freier El. in Betracht gezogen werden, in dem angeführten Fall keine Zeichen von El. erhalten *).

*) Man wird das Gesagte einleuchtend finden, wenn man sich erinnert, dass wenn ein nicht isolirtes Metall mit einem isolirten in Berührung kommt, die El., und zwar nicht *blos* die gebundene, sondern auch die freie, welche das isolirte Metall durch die Berührung annimmt, durch das nicht isolirte nicht abgeleitet wird; es wird ja (S. 679 u. 685.) ein Condensator, dessen Collectorplatte von Kupfer ist, durch Berührung mit einem Kupferstab geladen, welcher an einem Zinkstab, den man in die Hand nimmt, angelöthet ist. Gerade wie, wenn ein isolirter Körper mit einem nicht isolirten gerieben wird, *blos* die El., welche der nicht isolirte durch Reiben erhält, abgeleitet wird, indem die Kraft, welche die Zersetzung

Ganz anders aber verhält sich die Sache, wenn man die während der Berührung der Metalle *gebundenen* EE. in Betracht zieht, d. h. wenn man den elektrischen Zustand der Kupferplatte K' untersucht, nachdem man sie an ihrem isolirenden Handgriff von der Zinkplatte Z entfernt hat. Die Platte K' gibt auf diese Weise eine merklich eben so starke — El. am Condensator zu erkennen, als wenn die Platte K gar nicht vorhanden wäre. Es kann sogar, ohne dass das Resultat des Versuchs geändert würde, K isolirt seyn, nur muss dann vor jedem neuen Aufsetzen von K' auf Z, Z und K ableitend berührt werden.

Fechner hat, was sich übrigens schon im Voraus erwarten liess, durch Versuche gefunden, dass man statt K, beliebige andere Metalle, in beliebiger Zahl und Folge substituiren kann, und dennoch K' durch wiederholtes Abheben von Z merklich eben so starke negative El. an den Condensator überführt, als wenn es blos mit Z, ohne Gegenwart jener andern Metalle, in Berührung käme; dass überhaupt die El., die durch *Trennung* sich berührender Metallplatten zum Vorschein kommt, stets der Beschaffenheit der *direct*

des Electricums bewirkt, auch die El. auf dem isolirten Körper zurückhält, so verhindert auch bei der El.-Erregung durch Berührung die elektromotorische Kraft die Ableitung der El. des isolirten Körpers. So wird zwar in dem angeführten Fall die durch die Berührung von K mit Z entstandene freie — E. von K, nicht aber die freie + E. von Z abgeleitet, weil Z, das nur mit K' in Verbindung ist, als isolirt zu betrachten ist; eben so wird die durch die Berührung von Z mit K' entstandene freie + E. abgeleitet, weil Z durch K mit dem Boden in Verbindung gesetzt ist, dagegen wird die — E. von K' nicht abgeleitet, weil K' nach oben zu isolirt ist, und die elektromotorische Kraft selbst den Uebertritt dieser — E. auf Z, und durch Z auf K in den Boden, verhindert.

getrennten Glieder entspricht und von der Berührungsgrösse abhängt, dagegen von der Beschaffenheit der mit den getrennten Gliedern in Verbindung gesetzten Metalle ganz unabhängig ist. — Wenn man daher die Platte K' , ohne sie von Z abzuheben, an die kupferne Platte des Condensators anbringt, so kann nicht die geringste Spur von El. bemerkt werden, denn es ist dann derselbe Fall, wie früher, wo K', Z, K mit einander verbunden blieben, und wo nur die *freien*, einander gegenseitig neutralisirenden EE. in Betracht kamen.

Dieses ist auch dann noch der Fall, wenn man die obere Platte K' ganz wegnimmt, und die kupferne Platte des Condensators unmittelbar, aber mit der kleinst möglichen Fläche, mit der auf K liegen bleibenden Zinkscheibe Z berührt. Denn während der Berührung haben wir dann wieder den Fall, wo KZK' mit einander in Verbindung sind, indem jetzt die kupferne Platte des Condensators die Stelle von K' vertritt; nach der Berührung aber kann keine merkliche El. am Condensator sich zeigen, weil die gebundene El. seiner kupfernen Platte, die nach ihrer Trennung von Z frei wird, in keinen Betracht kommen kann, da nach der Voraussetzung die Platte des Condensators und Z sich nur in einer sehr kleinen Fläche berührt hatten.

Setzen wir nun den Fall, dass K, Z, K' drei verschiedene, beliebige Metalle seyen, die einander in der angegebenen Folge berühren. Die freie El., welche Z mit K' annimmt, verbreitet sich nun auch gleichförmig über K : ist diese El. gleichnamig mit der freien El., welche K durch seine Berührung mit Z annimmt, so ist es klar, dass diese letztere verstärkt wird, dass sie aber vermindert wird, wenn die genannten freien El. ungleichnamig sind. Im Allgemeinen wird also das Metall K , mit dem Condensator geprüft, nicht dieselbe El. zeigen, wie wenn es mit Z , ohne die Ge-

genwart von K' geprüft worden wäre. Auch bei diesem Versuch muss, wenn überhaupt der Condensator eine bemerkliche Menge von El. annehmen soll, K' mit dem Boden in Verbindung gesetzt werden, denn wir haben gesehen, dass die Intensitäten der gleichförmig verbreiteten Elektricitäten auf den Platten sich umgekehrt, wie die Ableitungen verhalten: würde daher K' isolirt seyn, so würde K , welches mit dem Condensator in Verbindung ist, eine viel grössere Ableitung haben als K' , der Condensator mithin eine unbemerkliche Menge von El. annehmen, während das umgekehrte statt findet, wenn K' die Oberfläche der Erde zur Ableitung hat. (Der vorhin erörterte Fall, wo K und K' von derselben Natur, z. B. beide Kupfer sind, und wo der Condensator keine El. annimmt, ergibt sich als Corollarium zu dem so eben Gesagten: dort wird nemlich die $-E.$, welche K mit Z annimmt, durch eine eben so starke $+E.$ neutralisirt, welche Z durch seine Berührung mit K' auf K überpflanzt).

Der Erfahrung zufolge gilt aber überhaupt das allgemeine Gesetz, dass nicht nur, wenn man zwischen zwei Metalle K, K' , ein drittes Z , sondern eine beliebige Anzahl gleichartiger oder verschiedenartiger Metalle einbringt, die Art und Stärke der El., welche das äusserste Metall K annimmt, dieselben bleiben, welche sie seyn würden, wenn man K mit dem anderen äussersten Metall K' unmittelbar berührte.

Einen besondern Fall dieses Gesetzes haben wir bereits erörtert, den nemlich, wo nur Ein Metall Z zwischen K und K' gebracht wird, und wo diese letzteren gleichartige Metalle (beide Kupfer) sind. Wir haben gesehen, dass in diesem Fall der Condensator von K keine El. annimmt, wie denn auch, übereinstimmend mit dem allgemeinen Gesetz, K mit K' , d. h. Kupfer in Berührung mit Kupfer, keine Elektricität entwickelt.

Galvanische Spannungsreihe.

Wir wollen nun das allgemeine Gesetz selbst erläutern.

Wenn man die Metalle in einer solchen Ordnung auf einander folgen lässt, dass das erste Metall durch seine Berührung mit dem zweiten dieselbe Art von El. annimmt, welche das zweite durch seine Berührung mit dem dritten, das dritte durch seine Berührung mit dem vierten annimmt, so nennt man eine solche Reihe die *galvanische Spannungsreihe der Metalle*. Die Grösse der Intensität der El., welche ein Metall durch seine Berührung mit dem ihm nachfolgenden annimmt, kann sehr verschieden seyn von der, welche dieses letztere mit dem ihm selbst nachfolgenden annimmt, und wenn diese relativen Intensitäten durch Zahlen ausgedrückt werden, so nennt man diese Zahlen die *relativen Abstände* je zweier auf einander folgenden Metalle. Wenn z. B. die Intensität der + El., welche Blei durch seine Berührung mit Zinn annimmt, = 1 gesetzt wird, so muss die fünfmal grössere Intensität von + E., welche das Zink mit Blei annimmt = 5 gesetzt werden; die Zahlen 1 und 5 drücken dann die relativen Abstände des Bleis vom Zinn und des Zinks vom Blei aus.

Das Gesetz der galvanischen Spannungsreihe ist folgendes: *Wird der relative Abstand der Metalle in der galvanischen Spannungsreihe durch Zahlen ausgedrückt, so ist der Abstand je zweier entfernter Glieder immer genau gleich der Summe der Abstände aller Zwischenglieder.*

Nach Volta lassen sich die Abstände der hier folgenden galvanischen Spannungsreihe durch die neben beigetzten Zahlen ausdrücken:

Zink

Zink	}	5
Blei		
	}	1
Zinn		
	}	3
Eisen		
	}	2
Kupfer		
	}	1
Silber		

Da der Abstand des Zinks vom Blei = 5, der des Bleis vom Zinn = 1, so muss nach dem angeführten Gesetz der Abstand des Zinks vom Zinn = $5 + 1 = 6$ seyn, d. h. die Intensität der + E., welche das Zink durch seine Berührung mit dem Zinn annimmt, muss durch die Zahl 6 ausgedrückt werden; ebenso muss der Abstand des Zinks vom Silber = $5 + 1 + 3 + 2 + 1 = 12$ seyn. Volta will nun dieses Gesetz wirklich durch die Erfahrung mittelst seines Strohhalmesometers erwiesen haben, welches Verfahren jedoch kein sicheres Resultat geben kann, da (vergl. S. 659. 660.) die Grade dieses Elektrometers den Intensitäten der El. nicht genau proportional seyn können. Uebrigens folgt dieses Gesetz schon aus der vorhin angeführten, unzweideutigen Erfahrung, dass die Endglieder einer Reihe von Metallen stets sich so verhalten, wie wenn sie direct zusammengebracht würden. Wenn nemlich K, Z, K' eine Combination von drei verschiedenen Metallen ist, und K durch seine Berührung mit Z, Z durch seine Berührung mit K' dieselbe Art von El., z. B. + E., erhält, so nimmt, der Erfahrung zufolge, K dieselbe Intensität von El. an, wie wenn es K' unmittelbar berührte. Die + E., welche K annimmt, ist gleich der Summe der + E., welche K durch seine Berührung mit Z, und der + E., welche Z durch seine Berührung mit K' erhält, und welche letztere sich auch gleichförmig auf K verbreitet; mithin ist

die Summe dieser Elektricitäten, d. h. der Abstand von K und Z, plus der Abstand von Z und K', der El., welche K in Berührung mit K' erhält, d. h. dem Abstand von K und K' gleich. Dieses gilt auf gleiche Weise für andere Fälle, wo andere, oder wo mehr Glieder zwischen die Endglieder eingeschoben werden: das galvanische Spannungsgesetz hat mithin allgemeine Gültigkeit, und man hat nicht nöthig, dasselbe durch directe Erfahrungen zu erweisen.

Voltasche Säule.

Offene Säule.

Wir haben gesehen, dass durch die Uebereinanderschichtung mehrerer Plattenpaare in der Ordnung: Zink, Kupfer; Zink, Kupfer; Zink, Kupfer; u. s. f. die schwache Wirkung eines einzigen Elektromotors auf den Condensator nicht verstärkt wird, indem die Endglieder einer solchen, blos aus Metallen bestehenden Säule, nicht stärker und nicht schwächer elektrisch werden, als wenn sie einander direct berühren würden; die Wirkung eines einzelnen Plattenpaars auf den Condensator wird aber ausserordentlich verstärkt, wenn man mehrere Plattenpaare in der angegebenen Ordnung auf einander schichtet und zwischen je zwei Paare einen feuchten Leiter einbringt. Diese Entdeckung, ihren Folgen nach unstreitig die wichtigste des 19ten Jahrhunderts, ist von Volta, daher eine solche Säule *Voltasche Säule* heisst.

Betrachten wir zuerst den Fall, wo nur zwei Plattenpaare, aus Kupfer und Zink, durch einen feuchten Leiter f (z. B. eine mit Wasser befeuchtete Tuch- oder Papp-Scheibe) von einander getrennt, mit einander combinirt werden, und wo die unterste (Kupfer) Scheibe mit dem Boden

in leitende Verbindung gesetzt wird; nennen wir ferner die Kupfer- und Zink-Scheibe des untern Plattenpaares beziehungsweise c_1 , z_1 , des oberen Plattenpaares c_2 , z_2 . Das Zink z_1 nimmt durch seine Berührung mit dem Kupfer c_1 + El. an, deren Intensität man irgend einer Zahl, z. B. der Zahl 1 gleich setzen kann. Diese Intensität verbreitet sich gleichförmig (es ist hier durchaus *blos* von der freien, nicht von der an den Berührungsflächen gebundenen El. die Rede, welche letztere, da die Platten auf einander liegen bleiben, gar nicht in Betracht kommt) auch über den feuchten Leiter f und über c_2 und z_2 aus, so dass c_2 und z_2 positive El. von der Intensität = 1 von z_1 aus *mitgetheilt* erhalten. Dagegen kann sich die + El. von z_1 der Platte c_1 nicht mittheilen, mithin nicht durch den Boden abgeleitet werden, weil sie daran durch die elektromotorische Kraft selbst verhindert wird (vergl. S. 686. Anmerk.). Die negative El. von c_1 ist aber, wegen der Verbindung von c_1 mit dem Boden, = Null.

Betrachten wir nun den Zustand dieser beiden Plattenpaare mit dem feuchten Zwischenleiter, sofern er *blos* von der elektromotorischen Wirkung des *unteren* Paares abhängig ist, so ist er folgender:

$$\begin{array}{l} \text{Oberes Plattenpaar} \quad \left\{ \begin{array}{l} z_2 = + 1 \\ c_2 = + 1 \end{array} \right. \\ \text{Feuchter Zwischenleiter} \quad [\quad f = + 1 \\ \text{Unteres Plattenpaar} \quad \left\{ \begin{array}{l} z_1 = + 1 \\ c_1 = 0 \end{array} \right. \end{array}$$

Nun erhält aber c_2 des zweiten Plattenpaares, vermöge seiner Berührung mit z_2 eine negative El. = - 1 und z_2 , vermöge derselben Berührung, eine positive El. = + 1, aber diese negative El. = - 1 von c_2 wird durch den feuchten Leiter, durch z_1 und c_1 nach dem Boden abgeleitet, und es ist gerade so, als ob c_2 gar keine El. annähme, während dagegen die positive El. = + 1, welche z_2 durch seine Berührung mit c_2 erhält, wegen des durch die elek-

tromotorische Kraft gegebenen Hindernisses, durch c_2 hindurch sich nicht verbreiten kann. Nimmt man daher auch die Wirkung der elektromotorischen Kraft des zweiten Plattenpaars in Rechnung, so ergibt sich folgender elektrischer Zustand der beiden Plattenpaare:

$$\begin{array}{l} \text{Oberes Plattenpaar} \quad \left\{ \begin{array}{l} z_2 = 1 + 1 = + 2 \\ c_2 \quad \quad \quad = + 1 \end{array} \right. \\ \text{Feuchter Zwischenleiter} \quad [f_1 \quad \quad \quad = + 1 \\ \text{Unteres Plattenpaar} \quad \left\{ \begin{array}{l} z_1 \quad \quad \quad = + 1 \\ c_1 \quad \quad \quad = 0 \end{array} \right. \end{array}$$

Sind es drei Plattenpaare, deren drittes wiederum von dem zweiten durch einen feuchten Zwischenleiter getrennt ist, so ist der elektrische Zustand der Säule folgender:

$$\begin{array}{l} \text{Oberstes Plattenpaar} \quad \left\{ \begin{array}{l} z_3 = + 3 \\ c_3 = + 2 \end{array} \right. \\ \text{Feuchter Leiter} \quad [f_{11} = + 2 \\ \text{Mittleres Plattenpaar} \quad \left\{ \begin{array}{l} z_2 = + 2 \\ c_2 = + 1 \end{array} \right. \\ \text{Feuchter Leiter} \quad [f_1 = + 1 \\ \text{Unterstes Plattenpaar} \quad \left\{ \begin{array}{l} z_1 = + 1 \\ c_1 = 0 \end{array} \right. \end{array}$$

Allgemein: wenn die Zahl der auf die angegebene Weise aufgeschichteten Plattenpaare, wobei die unterste (Kupfer) Platte mit dem Boden in leitender Verbindung steht, $= n$ ist, so wird der elektrische Zustand der Kupferplatte des obersten Paares durch die Zahl $+(n-1)$, und der elektrische Zustand der Zinkplatte des obersten Paares durch $+n$ ausgedrückt.

Die Endplatten einer voltaschen Säule, oder die an dieselben angefügten Drähte nennt man die *Pole* der Säule, und aus dem Vorhergehenden ergibt sich, dass wenn der eine Pol der Säule und zwar der Kupferpol, mit dem Boden in leitende Verbindung gesetzt wird, die Quantitäten freier positiver Elektrizität von unten nach oben in einer

arithmetischen Progression zunehmen müssen, und dass diese Verstärkung ins Unbestimmte oder doch so weit müsse getrieben werden können, bis die el. Intensität der obersten Platte so stark würde, dass ihre El. nicht mehr durch den Druck der Luft zurückgehalten werden könnte, mithin ein Ausströmen von El. statt finden müsste, gerade wie sich auch ein Conductor nur bis auf einen solchen Grad der Intensität laden lässt, welcher dem Druck der Luft das Gleichgewicht hält. Man hat jedoch bis jetzt noch nie eine Säule mit so vielen Plattenpaaren aufgebaut, dass diese Gränze erreicht wurde. — Es ist klar, dass wenn die Säule in umgekehrter Ordnung aufgebaut wird, so dass Zink die unterste Platte darstellt, welche mit dem Boden in leitende Verbindung gesetzt wird, die Säule mit abnehmender Stärke von Oben nach Unten *negativ* elektrisch wird.

In der That lässt sich durch die Erfahrung nachweisen, wenn man den einen Pol einer solchen Säule, deren anderer mit dem Erdboden in leitender Verbindung steht, mit dem Condensator in Verbindung setzt, dass die Elektrizität mit der Anzahl der Plattenpaare gleichförmig wächst, wiewohl es bis jetzt noch nicht durch genaue Versuche erwiesen ist, dass diese Zunahme der Elektrizität wirklich nach einer arithmetischen Progression, wie sie die Theorie anzeigt, statt findet.

Es ist ferner durch Versuche erwiesen, dass die elektrische Spannung voltascher Säulen von der *Grösse* der Plattenpaare unabhängig ist, ein Resultat, welches ebenfalls unmittelbar aus der Theorie sich ergibt, dass also für alle Wirkungen der Säule, welche von der *Spannung* der El. ihrer Pole abhängig sind, die *Grösse* der Platten gleichgültig und nur die *Anzahl* der Paare von Einfluss ist.

Selbst die Natur des flüssigen Leiters scheint an und für sich für die Spannung, welche die Endplatten der Säule annehmen, von keinem Einfluss zu seyn; die endliche Ladung derselben scheint nemlich bei Anwendung verschieden

gut leitender Flüssigkeiten die gleiche zu seyn, und bei schlechter leitenden Flüssigkeiten nur eine längere Zeit zur Ladung erfordert zu werden. So fand namentlich Biot, dass bei gleicher Anzahl von Plattenpaaren, die endliche Ladung der Pole die gleiche war, wenn entweder Wasser, oder Auflösungen von Kochsalz, von Salmiak, von chloresurem Kali, von Alaun oder von Eisenvitriol als feuchte Zwischenleiter angewandt wurden. Wenn dieses nicht der Fall ist, so scheint der Grund darinn zu liegen, dass die Metalle durch die Einwirkung des feuchten Zwischenleiters eine Veränderung erleiden, mit welcher auch das elektromotorische Verhältniss derselben und damit die Intensität der elektrischen Ladung nothwendig sich verändern muss.

Betrachten wir nun aber den elektrischen Zustand einer voltaschen Säule, deren beide Pole isolirt sind, so finden wir, dass er sehr verschieden ist von dem elektrischen Zustand einer Säule, von welcher der eine der beiden Pole mit dem Erdboden in leitende Verbindung gesetzt, der andere isolirt ist.

Wir erhalten z. B. bei 4 Plattenpaaren folgendes Schema:

$$\begin{array}{l}
 \text{IV.} \left\{ \begin{array}{l} z_4 = + 1 + 1 + 1 + 1 = + 4 \\ c_4 = + 1 + 1 + 1 - 1 = + 2 \end{array} \right. \\
 \text{III.} \left\{ \begin{array}{l} z_3 = + 1 + 1 + 1 - 1 = + 2 \\ c_3 = + 1 + 1 - 1 - 1 = 0 \end{array} \right. \\
 \text{II.} \left\{ \begin{array}{l} z_2 = + 1 + 1 - 1 - 1 = 0 \\ c_2 = + 1 - 1 - 1 - 1 = - 2 \end{array} \right. \\
 \text{I.} \left\{ \begin{array}{l} z_1 = + 1 - 1 - 1 - 1 = - 2 \\ c_1 = - 1 - 1 - 1 - 1 = - 4 \end{array} \right.
 \end{array}$$

Die unterste Kupferplatte c_1 erhält durch ihre Berührung mit z_1 freie negative El., deren Intensität wir $= 1$ setzen wollen. Von allen über ihr gelegenen Zinkplatten kann der Platte c_1 keine positive El. mitgetheilt werden, weil diese positiven Elektricitäten, vermöge des Hindernisses, welches die elektromotorische Kraft selbst ihrer Bewegung in den

Weg legt, nicht durch die mit ihnen verbundenen Kupferplatten hindurch zu der Platte c_x dringen können. Dagegen erhält die Platte c_x von jeder über ihr gelegenen Kupferplatte freie negative El. von der Intensität $= -1$ mitgetheilt, weil diese Elektricitäten, nicht gehindert durch eine elektromotorische Kraft, durch die feuchten Leiter und die Metalle hindurch frei nach unten zu gegen die Platte c_x sich ausbreiten können. Ein ähnliches Raisonement gilt für alle übrigen Platten, und es ist z. B. klar, dass wenn eine Platte eine negative El. von der Intensität -3 und zugleich eine positive von der Intensität $+1$ erhält, ihr elektrischer Zustand durch -2 ausgedrückt werden, so wie, dass wenn eine Platte eine negative El. $= -2$ und zugleich eine positive El. $= +2$ erhält, ihr elektrischer Zustand $= 0$ seyn muss,

In dem so eben angeführten Fall war die Zahl der Plattenpaare eine gerade. Ist die Zahl der Plattenpaare eine ungerade, und besitzt also die Säule ein mittleres Plattenpaar, so gibt es keine Platte in ihr, deren El. $=$ Null ist, sondern von den beiden Platten des mittleren Paares erhält die eine positive El. $= +1$, die andere negative El. $= -1$; dieses mittlere Paar befindet sich in demselben elektrischen Zustande, in welchem es sich befinden würde, wenn es gar kein Glied einer Säule ausmache, sondern bloß seiner eigenen elektromotorischen Kraft überlassen wäre. Dieses ergibt sich aus folgenden beiden Schemas, wobei ich der bequemeren Uebersicht wegen, diejenige El. neben das Zeichen der Platte unmittelbar stelle, welche die Platte vermöge ihrer eigenen elektromotorischen Kraft erhält, hierauf diejenige El. folgen lasse, welche die Platte von unten herauf, und dann diejenige, welche sie von oben herab mitgetheilt erhält.

Schema für 3 Plattenpaare.

$$\begin{aligned} \text{III. } & \begin{cases} z_3 = + 1 + 1 + 1 = + 3 \\ c_3 = - 1 + 1 + 1 = + 1 \end{cases} \\ \text{II. } & \begin{cases} z_2 = + 1 + 1 - 1 = + 1 \\ c_2 = - 1 + 1 - 1 = - 1 \end{cases} \\ \text{I. } & \begin{cases} z_1 = + 1 - 1 - 1 = - 1 \\ c_1 = - 1 - 1 - 1 = - 3 \end{cases} \end{aligned}$$

Schema für 5 Plattenpaare.

$$\begin{aligned} \text{V. } & \begin{cases} z_5 = + 1 + 1 + 1 + 1 + 1 = + 5 \\ c_5 = - 1 + 1 + 1 + 1 + 1 = + 3 \end{cases} \\ \text{IV. } & \begin{cases} z_4 = + 1 + 1 + 1 + 1 - 1 = + 3 \\ c_4 = - 1 + 1 + 1 + 1 - 1 = + 1 \end{cases} \\ \text{III. } & \begin{cases} z_3 = + 1 + 1 + 1 - 1 - 1 = + 1 \\ c_3 = - 1 + 1 + 1 - 1 - 1 = - 1 \end{cases} \\ \text{II. } & \begin{cases} z_2 = + 1 + 1 - 1 - 1 - 1 = - 1 \\ c_2 = - 1 + 1 - 1 - 1 - 1 = - 3 \end{cases} \\ \text{I. } & \begin{cases} z_1 = + 1 - 1 - 1 - 1 - 1 = - 3 \\ c_1 = - 1 - 1 - 1 - 1 - 1 = - 5 \end{cases} \end{aligned}$$

Vergleichen wir nun den elektrischen Zustand einer voltaschen Säule, die an beiden Polen isolirt ist, mit dem elektrischen Zustand einer an einem Pole nach dem Erdboden abgeleiteten Säule, so ergeben sich folgende Verschiedenheiten:

In der letzteren Säule findet sich ihrer ganzen Länge nach *nur eine Art von El.*, und zwar positive oder negative, je nachdem der mit dem Boden in Verbindung gesetzte Pol der negative (Kupfer) oder der positive (Zink) Pol ist, und diese El. nimmt von unten nach oben (insofern der untere Pol der abgeleitete ist) in einer arithmetischen Progression zu. Die an beiden Polen isolirte Säule dagegen hat *beiderlei Arten von El.*, und zwar an beiden Polen die entgegen-

gegengesetzte, und von der stärksten Intensität. Von beiden Polen gegen die Mitte zu nimmt die El. gleichförmig ab, und ist in dieser Mitte selbst = Null, wenn die Zahl der Plattenpaare eine gerade ist, in welchem Fall dann die beiden mittelsten, zweien verschiedenen Plattenpaaren angehörigen Platten der Säule OE zeigen; ist dagegen die Anzahl der Plattenpaare eine ungerade, so gibt es keine Platte mit OE.: die El. der Platten des mittleren Paares ist = $+1$ und = -1 , und zwar hat die dem negativen Pol zu gelegene Platte -1 , die dem positiven Pol zu gelegene $+1$.

Was die Intensität der El. an den Polen einer isolirten Säule, und an dem isolirten Pol einer Säule, deren anderer Pol mit dem Erdboden in Verbindung steht, betrifft, so könnte es nach der vorhergehenden Darstellung scheinen, als ob diese Intensitäten bei gleicher Anzahl der Plattenpaare gleich gross wären: in der That ist aber die Intensität der El. eines Pols der an beiden Polen isolirten Säule nur halb so gross, als die Intensität der El. des isolirten Pols einer Säule, deren anderer mit dem Erdboden in Verbindung steht. Wir haben nemlich S. 677. gesehen, dass wenn bei einem einzigen Plattenpaar die eine Platte mit dem Erdboden in Verbindung steht, die El. der andern Platte auf das Doppelte steigt: wenn wir daher die negative El. des Kupfers c_1 eines aus Kupfer und Zink bestehenden Plattenpaares = -1 und die positive des Zinks $z_1 = +1$ setzen, so wird, wenn c_1 mit dem Boden in Verbindung steht, die positive El. von z_1 in der That $+2$ seyn, und dieses wird für alle Plattenpaare einer Säule gelten, deren Kupferpol abgeleitet ist, weil dann die negative El. eines jeden Plattenpaares durch den feuchten Leiter u. s. f. hindurch gleichfalls nach dem Erdboden abgeleitet wird. Da nun die positive El. des Zinkpols aus der Summirung der positiven Elektricitäten der einzelnen Plattenpaare hervorgeht, so muss die Intensität des Zinkpols einer am Kupferpol abgeleiteten Säule dop-

pelt so gross seyn, als die Intensität derselben Säule, deren Kupferpol gleichfalls isolirt ist. Wenn daher der eine Pol einer zuvor an beiden Polen isolirten Säule mit dem Erdboden in Verbindung gesetzt wird, so steigt die Intensität des andern Pols auf das Doppelte.

Es lassen sich übrigens diese Resultate der Theorie nicht in allen Fällen gleich gut durch die Erfahrung nachweisen, was jedoch die Theorie selbst voraussagt. Die beiden Endplatten einer Säule können als die zwei Platten eines einzelnen Plattenpaares betrachtet werden, denn sie verhalten sich in der That ganz wie ein einzelnes Plattenpaar. So wie nemlich die El. einer von einer Kupferplatte berührten Zinkplatte z. B. auf das Doppelte steigt, wenn die Kupferplatte mit dem Erdboden in leitende Verbindung gesetzt wird, so steigt auch die El. des Zinkpols einer Säule auf das Doppelte, wenn die El. des Kupferpols durch den Erdboden abgeleitet wird: bei dem einzelnen Plattenpaar, wie bei den Polen der Säule bleibt sich die *Summe* der El. (wenn man von dem + und - Zeichen absieht) gleich, die eine Platte des einzelnen Paares oder der eine Pol der Säule mag isolirt seyn oder nicht. Ueberhaupt aber stehen die Intensitäten der El. der beiden Platten eines einzelnen Paares so wie der Endplatten einer Säule im umgekehrten Verhältniss ihrer Ableitungsgrössen, d. h. der Oberflächen, über welche sich die El. von der Berührungsfläche aus verbreiten kann: ist daher die eine Platte eines einzelnen Paares, oder der eine Pol einer Säule mit dem Erdboden in leitender Verbindung, so wird hier die Ableitungsgrösse unendlich gross und mithin die El. = 0, während sie an der andern Platte oder Pol aufs Doppelte steigt, weil die Summe der El. gleich bleibt. Sind beide Platten oder beide Pole einer Säule mit dem Erdboden *in gleich guter* leitender Verbindung, so zeigen beide am Condensator El., weil, der unendlich grossen Ableitung bei beiden ungeachtet, diese

Ableitung doch für beide sich gleich verhält. Ist dagegen die eine Platte oder der eine Pol mit dem Boden in besserer leitender Verbindung als die andere Platte oder der andere Pol, so zeigen sich die ersteren, am Condensator geprüft, stets schwächer elektrisch als die letzteren, und dieses kann so weit gehen, dass die ersteren gar keine merkbare El. zu erkennen geben.

Prüft man daher die Spannung der El. eines Pols einer *isolirten* Säule mittelst des Condensators, so erhält dieser Pol durch den Condensator, der eine grosse Capacität für El. hat, eine sehr bedeutende Ableitung, während dem andern Pol keine solche gegeben wird; es kann daher, zumal bei kleineren Säulen, der Fall eintreten, dass man mittelst des Condensators, seiner condensirenden Wirkung ungeachtet, doch eine schwächere El. erhält als ohne denselben, und dass es daher von Nachtheil ist, an den Pol einer solchen isolirten Säule einen Condensator anzubringen. Besteht aber eine Säule aus einer sehr grossen Anzahl von Plattenpaaren, so kann der Condensator allerdings verstärkend wirken, weil, während dann die Ableitung durch den Condensator relativ nicht sehr verstärkt wird, (insofern, während der Condensator für die Platten, die nach dem mit ihm in Berührung befindlichen Pol zu liegen, eine Ableitung darbietet, die entgegengesetzten Platten nach dem andern Pol zu durch die Menge der Platten selbst immer noch eine relativ nicht viel geringere ableitende Oberfläche finden) die condensirende Wirkung des Condensators über die Schwächung, welche durch die mit ihm gegebene grössere Ableitung herbeigeführt wird, die Oberhand behält.

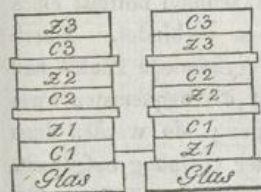
Ist aber der eine Pol einer Säule *nicht* isolirt, so übt ein am andern Ende angebrachter Condensator seine condensirende Wirkung vollständig aus, insofern gegen die unendlich grosse Ableitung an dem nicht isolirten Pol, die durch den Condensator bewirkte Ableitung verschwindet. Wenn daher bei kleinen, an beiden Polen isolirten Säulen der Con-

densator gar keine Wirkung wahrnehmbar macht, so bringt er dagegen bei denselben, aber an einem Pol nicht isolirten Säulen, eine sehr starke Wirkung hervor. — Mittelst eines kräftigen Condensators kann man sogar bei Säulen von geringer Anzahl von Plattenpaaren hinlänglich starke Zeichen von El. erhalten, um sie bei Tage in sichtlichen Funken hervorbrechen zu sehen.

Auf gleiche Weise wie ein Condensator, lässt sich auch eine Leidner Flasche oder Batterie durch einen Pol der voltaschen Säule laden, und zwar bis zu einer solchen Stärke, dass die Intensität der freien El., welche die mit dem Pol der Säule in Verbindung gesetzte Belegung der Flasche oder Batterie annimmt, gleich ist der el. Intensität dieses Pols. Ebenso lassen sich die elektrischen Anziehungen und Abstossungen an einer voltaschen Säule nachweisen, wenn man die einen Enden zweier Metalldrähte, an deren anderen Enden Goldblättchen parallel neben einander aufgehängt sind, mit den beiden entgegengesetzten Polen einer Säule in Verbindung setzt.

Von der zweckmässigen Construction voltascher Säulen wird erst später ausführlicher die Rede seyn können; ich will übrigens schon hier einige Bemerkungen in dieser Beziehung machen. Man errichtet sie gewöhnlich aus Kupfer- und Zink-Platten, die am besten zusammengelöthet und abwechselnd mit einem feuchten Leiter (Scheiben von Tuch oder Pappe, die man mit verschiedenen Flüssigkeiten befeuchtet) aufgeschichtet werden. Da jedoch, wie wir gesehen haben, die bei der Berührung sich entwickelnde und während dieser Berührung gebundene El. bei der Wirkung einer solchen Säule nicht in Betracht kommt, so ist es auch nicht nöthig, dass sich die Kupfer- und Zink-Platten an vielen Punkten berühren. Da ferner das Kupfer im Allge-

meinen von den feuchten Leitern wenig angegriffen wird, so brauchen die Kupferplatten nicht bedeutend dick zu seyn. Das Zink wird zwar viel stärker angegriffen und verliert daher durch das häufig nöthig werdende Scheuren bald viel von seiner Masse; demungeachtet dürfen auch die Zinkplatten nicht allzu dick genommen werden, weil bei so grossem Gewicht der Metalle die Flüssigkeit aus den feuchten Leitern in demselben Verhältniss stärker herausgepresst wird, und dadurch die Säule an Wirksamkeit verliert. Aus demselben Grunde ist es auch nicht zweckmässig, eine, zumal aus sehr vielen Plattenpaaren bestehende, Säule zu Einer verticalen Säule aufzuthürmen, wenn man sie gleich durch ein passendes Gestell aus etwa 3 hölzernen Stäben gegen das Umfallen sichern könnte; vielmehr thut man besser, aus vielen Plattenpaaren *mehrere* Säulen aufzubauen, und diese dann auf eine solche Weise mit einander in Verbindung zu setzen, dass Alle mit einander gleichsam eine einzige Säule darstellen. Dieses geschieht auf die Weise, dass man den isolirten negativen Pol einer Säule mit dem isolirten positiven Pol einer andern durch einen Metallstreifen oder einen Metalldraht in Verbindung setzt: die beiden Säulen sind dann, wie sich aus der Betrachtung der Folge der Metallplatten ergibt, als Eine zu betrachten, deren einen, positiven Pol die erste, den andern, negativen Pol die zweite Säule bildet.

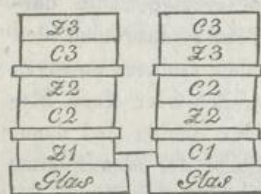


Beide Säulen werden z. B. auf einer Unterlage von Glas aufgeschichtet: die erste mit ihrem negativen (Kupfer) Pol nach unten, die zweite mit ihrem positiven (Zink) Pol nach unten. Bei dieser Vorrichtung hat dann die erste Säule ihren positiven

(Zink) Pol nach oben, die zweite ihren negativen (Kupfer) Pol ebenfalls nach oben, und die beiden oberen in die Luft eingetauchten Pole dieser Säulen sind durch diese isolirt,

während die beiden unteren durch Glas isolirten Pole mittelst eines Metallstreifens in Verbindung gesetzt werden, so dass beide Säulen jetzt nur Eine Säule darstellen, deren beide Pole durch die Luft isolirt sind, und von welcher die erste Säule den einen, positiven, die zweite den andern, negativen Pol bildet.

Es ist klar, dass man bei dieser Anordnung die Wirkung von einem Plattenpaar verliert; denn da die Kupferplatte des untersten Plattenpaares der ersten Säule mit der Zinkplatte des untersten Plattenpaares der zweiten Säule in metallischer Verbindung steht, so ist (vergl. S. 689.) die Wirkung gerade so, als wenn die unterste Kupferplatte der ersten und die unterste Zinkplatte der zweiten Säule gar nicht vorhanden wären, und die Zinkplatte des untersten Plattenpaares der ersten Säule, die Kupferplatte des untersten Plattenpaares der zweiten Säule unmittelbar berührte. Man kann



jedoch die Wirkung dieses einen Plattenpaares, welche bei dieser Anordnung verloren gehen müsste, dadurch gewinnen, dass man eine blosse Zinkscheibe (nicht ein ganzes Plattenpaar) zum untersten Glied der ersten, und eine blosse

Kupferscheibe zum untersten Glied der zweiten Säule macht, und diese Kupferscheibe mit jener Zinkscheibe mittelst eines an beiden angelötheten Metallstreifens verbindet. Durch solche mittelst eines Metallstreifens verbundene Zink- und Kupfer-Platten lassen sich überhaupt am bequemsten zwei oder mehrere Säulen zu Einer verbinden; sie werden dann abwechselungsweise in entgegengesetzter Ordnung aufgebaut. Die Säulen ruhen auf möglichst gut isolirenden Trägern *).

*) Eine gute Isolation wird übrigens blos dann erfordert, wenn es sich von den sogenannten elektroskopischen Wirkungen

Wenn man umgekehrt zwei Säulen, deren beide Pole isolirt sind, nicht durch zwei ungleichnamige, sondern durch zwei gleichnamige Pole mit einander in Verbindung setzt, so ist es, da ihre Schichtungen nun in umgekehrter Ordnung auf einander folgen, klar, dass die Spannung an den beiden nicht verbundenen Polen nur so gross seyn kann, wie sie eine Säule geben würde, deren Plattenzahl der Differenz der Plattenzahlen beider Säulen gleich wäre, dass daher diese Spannung = Null würde, wenn die Zahl der Platten beider Säulen gleich wäre. Hieraus ergibt sich auch, dass wenn man einige Plattenpaare beim Aufbauen einer Säule in verkehrter Ordnung legt, dadurch nicht die ganze Wirkung der Säule aufgehoben wird, sondern dass ein verkehrt gelegtes Plattenpaar blos die Wirkung eines recht gelegten aufhebt, so dass z. B., wenn bei einer Säule von 12 Plattenpaaren ein Paar verkehrt gelegt wird, die Säule die Wirkung einer 10 paarigen hat, in welcher alle 10 Paare recht liegen.

Wenn man dagegen von zwei neben einander stehenden gleich hohen Säulen, nicht blos, wie vorhin, zwei der gleichnamigen Pole, sondern zugleich auch die beiden andern mit einander in Verbindung setzt, und wenn man nun eine jede dieser Polcombinationen als Einen Pol betrachtet, so ist es klar, dass man eine Säule von der doppelten Plat-

der Säule, von der *Spannung ihrer Pole* handelt, also von Wirkungen, die, wie wir später sehen werden, die minder wichtigen sind. Wird dagegen die Säule zur Zersetzung chemischer Verbindungen, oder zur Hervorbringung von Hitze u. s. f. angewendet, zu welchem Zwecke ihre Pole in leitende Verbindung mit einander gesetzt werden, so hat man, wie aus dem Folgenden erhellen wird, für eine genaue Isolirung ihrer metallischen Glieder, nicht ängstlich Sorge zu tragen.

*ten*grösse aber von derselben *Plattenzahl*, wie jede der einzelnen Säulen erhält. Wenn nemlich z. B. die unterste Platte einer jeden Säule Kupfer ist, so empfängt diese die negativen EE. von allen über ihr befindlichen Kupferplatten; auf gleiche Weise empfangen die obersten (Zink) Platten die positiven EE. von den unter ihnen gelegenen Zinkplatten. Werden daher die beiden untersten Kupfer- und die beiden obersten Zinkplatten zu Einer Platte verbunden, so erhalten diese doppelten Kupfer- und Zinkplatten auch doppelt so viel El., deren Spannung aber, da die El. auf einer doppelten Oberfläche verbreitet ist, dieselbe bleibt, wie bei der einfachen Säule; wie denn überhaupt die Spannung an den Polen einer Säule durch Vergrösserung der Oberfläche der einzelnen Platten nicht vergrössert wird, und nur mit der *Anzahl* der Platten wächst.

Wenn nun aber gleich durch Combination von zwei oder mehreren Säulen zu Einer auf die angeführte Weise die Spannung an den Polen nicht verstärkt wird, so werden dagegen, wie wir bald sehen werden, gewisse Wirkungen der Säule, die von der *Grösse* der Platten abhängen, in hohem Grade verstärkt, und eine solche Combination kann daher in gewissen Fällen sehr nützlich seyn.

Wenn aber die mit einander in Verbindung gesetzten gleichnamigen oder ungleichnamigen Pole der Säule zugleich mit dem Erdboden in Verbindung gesetzt werden, so ist es gerade so, als ob die Pole mit einander selbst gar nicht in Verbindung gesetzt wären; die gegenseitige Beziehung der Säulen zu einander hört mit Aufhebung der Isolirung der Pole ganz auf: jede Säule ist als eine an dem einen ihrer Pole *nicht isolirte* Säule zu betrachten und wirkt als solche, indem von dem nicht isolirten Pol an, die El. nach der oben erwähnten arithmetischen Progression zunimmt. Hieraus folgt auch, dass wenn man irgendwo an einer, an beiden Polen isolirten Säule, zwischen diesen Polen eine Ablei-

Ableitung nach dem Erdboden anbringt, die Säule in zwei Säulen getheilt wird, die an dem abgeleiteten Punkt zusammenstossen, sonst aber in keiner Beziehung zu einander stehen, indem sich eine jede Säule so verhält, als ob die jenseits des abgeleiteten Punkts liegenden Plattenpaare nicht vorhanden wären. Von diesem Punkt, dessen El. Null ist, abwärts und aufwärts, nehmen die Elektricitäten nach der erwähnten arithmetischen Progression zu, und es ist klar, dass derjenige Pol der stärkere ist, welcher von dem abgeleiteten Punkt am weitesten entfernt liegt, weil er einer Säule von einer grösseren Anzahl von Plattenpaaren angehört.

Alle elektroskopische Verhältnisse der Säule hängen, wie schon bemerkt wurde, von der freien El. ab, die sich auf den Oberflächen der einander berührenden Metallplatten verbreitet, indem die an den Berührungsflächen gebundene El. dabei gar nicht in Betracht kommt. Fechner hat das Verhältniss der freien zu der gebundenen El. mittelst der Säule selbst auf eine sehr einfache Weise erörtert. Er errichtete eine Säule aus 20 Plattenpaaren von Kupfer und Zink, und bediente sich des Wassers als feuchten Leiters; die oberste Zinkplatte war glatt abgeschliffen. Wurde nun diese oberste Zinkplatte *mit der Ecke* einer eben so grossen isolirt gehaltenen Kupferplatte wiederholt berührt und die von der Kupferplatte erlangte El. jedesmal an den Condensator übertragen, so gab dieser + E. zu erkennen. Wegen der kleinen Berührungsfläche des Kupfers mit dem Zink ist nemlich die - El., welche das Kupfer *vermöge seiner Berührung mit Zink* annimmt, höchst unbedeutend und ausser Acht zu lassen, und die von dem positiv elektrischen Zink dem Kupfer *mitgetheilte* + El. bestimmt den Erfolg. Berührt man nun aber die oberste Zinkplatte der Säule nicht *blos* mit einer Ecke, sondern mit der *ganzen Fläche* der Kupferplatte, so gibt nach einigemal wiederholter Uebertragung der

Condensator starke *negative* El. zu erkennen, weil jetzt der Erfolg von der während der Berührung des Kupfers mit dem Zink gebundenen, nach der Entfernung beider von einander aber in Freiheit gesetzten *negativen* El. des Kupfers abhängt, welche, da die Berührungsflächen gross sind, über die von dem Zink dem Kupfer *mitgetheilte* + E. das Uebergewicht gewinnt. Es muss daher — und dieses bestätigt die Erfahrung — einen mittleren Grad der Berührungsgrösse geben, bei welchem die dem Kupfer von dem Zink mitgetheilte + EL. und die von dem Kupfer vermöge seiner Berührung mit dem Zink erhaltene — El. einander ausgleichen und mithin der Condensator nicht geladen wird. Bei viel grösseren Säulen würde die Intensität des Pols so stark werden, dass die während der Berührung der Kupferplatte mit dem Zinkpol gebundene, und nach Abhebung der ersteren in Freiheit gesetzte — E. unter keinerlei Umständen über die von dem Zinkpol der Kupferplatte *mitgetheilte* + E. das Uebergewicht erhalten könnte.

Geschlossene Kette; geschlossene Säule.

Die bisher betrachteten Wirkungen der Säule waren Wirkungen einer *offenen Säule*, d. h. einer solchen, deren Pole nicht in leitende Verbindung mit einander gesetzt sind. Es waren blosse *elektroskopische* Wirkungen, die insofern kein besonderes Interesse darbieten, als sie die *Contacts-Elektricität*, worauf sie sich gründen, nicht eigentlich charakterisiren, indem die gleichen Wirkungen auch durch jede andere Art von El.-Erregung hervorgebracht werden. Nur die Umstände, unter welchen diese Wirkungen sich äussern, haben etwas *Eigenthümliches*: ein Condensator, eine *Leidner Flasche*, die mit dem Pol einer Säule in Berührung gebracht wird, ladet sich gleichsam *augenblicklich*, während z. B. mehrere Umdrehungen einer *Elektrisirmaschine* erfordert werden, um eine *Leidner Flasche* zu laden. Dieses

rührt von der ausserordentlichen Schnelligkeit her, mit welcher die einem Pol der Säule entzogene El. sich wieder ersetzt, insofern der feuchte Leiter die El. hinreichend gut leitet.

Bei weitem die wichtigsten Wirkungen äussert die Säule erst dann, wenn ihre Pole in leitende Verbindung mit einander gesetzt werden: chemische, durch andere Mittel miteinander äusserst schwierig zersetzbare Verbindungen lassen sich dann durch die Einwirkung der Säule zersetzen, wenn sie einen Theil dieses Schliessungsbogens der Pole ausmachen; verschiedene Körper lassen sich bis zum Glühen erhitzen, schmelzen, und sofern die Luft Zutritt hat, verbrennen. So erst wird also die Säule für den Chemiker und Physiker zu einem höchst wichtigen Instrument.

Indem wir nun die Verhältnisse der *geschlossenen Säule* oder *Kette* betrachten, nehmen wir auch hier wieder vorerst an, dass die feuchten Leiter bloß als *Leiter* der El. von einem Plattenpaar zum andern wirken, und dass ihre eigene elektromotorische Kraft als Null betrachtet werden könne.

Den einfachsten Fall einer geschlossenen Kette bietet ein *einziges* Plattenpaar dar, dessen heterogene Metalle an einem oder mehreren Punkten einander berühren, während sie an andern Punkten mit einem flüssigen Leiter in Verbindung gesetzt werden. Eine solche geschlossene galvanische Kette nennt man eine *einfache Kette*. Man erhält eine solche Kette z. B., indem man zwischen eine Zink- und Kupferplatte ein feuchtes Papier einschiebt, jedoch so, dass sich die Platten noch an ihrem Rande berühren; oder indem man einen Zink- und Kupfer-Draht, oder solche Platten, in eine Flüssigkeit eintaucht, und ihre ausserhalb der Flüssigkeit befindlichen Theile sich berühren lässt; oder endlich sogar, indem man einer Zink- und Kupferplatte, die man an einem oder mehrerer Punkten zusammengelöthet

hat, ganz in die Flüssigkeit eintaucht. Durch die Berührung der heterogenen Metalle wird jetzt eben so gut El. entwickelt, als wenn die Kette offen, d. h. nicht durch eine Flüssigkeit geschlossen wäre. Indem nun, von der Berührungsstelle aus, + El. über das Zink hin durch den feuchten Leiter nach dem Kupfer, und - E. über das Kupfer durch den feuchten Leiter, nach dem Zink in *entgegengesetzter* Richtung sich ausbreitet, so finden diese entgegengesetzten Elektricitäten Gelegenheit, einander gegenseitig zu neutralisiren, und sie würden den Elektromotor im natürlichen Zustand zurücklassen, wenn dieser nicht, vermöge der beständig fortwirkenden elektromotorischen Kraft, von neuem El. entwickelte, in dem Maasse, als sich die früher entwickelten entgegengesetzten EE. neutralisirt haben. Diese neu entwickelten Elektricitäten bewegen sich in derselben Richtung wie zuvor: die positive nimmt ihren Weg über das Zink durch den feuchten Leiter nach dem Kupfer zu, die negative den entgegengesetzten über das Kupfer durch den feuchten Leiter nach dem Zink zu. Vermöge dieser immer sich erneuernden El.-Entwicklung findet eine *continuirliche Strömung entgegengesetzter Elektricitäten* von der Berührungsoberfläche aus nach entgegengesetzten Richtungen durch die Kette hindurch statt. Da man nicht bestimmt angeben kann, an welchen Stellen der Kette die Neutralisation der positiven und negativen El. vor sich geht, so stellt man die Sache so dar, als ob jeder einzelne Strom von der Berührungsstelle der Metalle aus einen vollkommenen Kreis durchlief, so dass der positive Strom von dieser Berührungsstelle aus durch das Zink, den feuchten Leiter und das Kupfer bis an die Berührungsstelle, wo er jedenfalls durch die entgegengesetzte negative El. vollständig neutralisirt worden seyn muss, zurück, und den entgegengesetzten negativen Strom von der Berührungsstelle der Metalle durch das Kupfer, den feuchten Leiter und das Zink bis an dieselbe

Berührungsstelle zurück, die er ebenfalls nicht überschreiten kann, seinen Weg nimmt. Man ist übereingekommen, immer blos die Richtung des *positiven* Stroms anzudeuten, so dass, wenn von dem Strom in der Kette die Rede ist, immer darunter die Richtung zu verstehen ist, in welcher sich die positive El. bewegt, wobei es sich dann von selbst versteht, dass die negative El. in der entgegengesetzten Richtung die Kette durchläuft *).

In Beziehung auf *Umstände, die auf den Strom in der Kette Einfluss haben könnten*, ist Folgendes zu bemerken:

1) Da die Quantität der El., welche sich von der Berührungsoberfläche zweier heterogener Metalle aus gleichförmig verbreitet, nicht abhängig ist von der *Grösse* dieser Berührungsoberfläche (S. 680.), so ist es auch bei der einfachen Kette gleichgültig, ob sich die Metalle in vielen oder wenigen Punkten metallisch berühren.

2) Da die freie El. der Endglieder einer Reihe aus beliebigen Metallen sich immer so verhält, als ob sich diese Endglieder direct berührten und die Zwischenglieder gar nicht vorhanden wären, so muss dieses auch für die geschlossene Kette gelten, d. h., wenn die Endglieder durch einen feuchten Leiter verbunden werden, so erhält man denselben Strom, den man erhalten würde, wenn die Zwischenglieder gar nicht vorhanden wären. Wenn wir z. B. die Reihe haben:

*) In der *dualistischen Theorie* der El., welche wir zu Grunde legen, ist es etwas rein conventionelles, wenn man unter dem *Strom in der Kette* diejenige Richtung verstanden wissen will, in welcher sich die positive El. bewegt. In der *Franklinschen Theorie* dagegen, welche nur Eine Art von El. annimmt, und die Erscheinungen der $+$ El. von einem relativen Ueberschuss, die Erscheinungen der $-$ El. aber von einem relativen Mangel dieser El. ableitet, liegt dieser Annahme etwas Recelles zu Grunde, insofern dieser

Zink
Silber
Eisen
Kupfer

in welcher alle Metalle auf einander liegen, ohne durch feuchte Leiter von einander getrennt zu seyn, so zeigt das Zink und Kupfer dieselbe El., wie wenn sie sich unmittelbar, ohne Dazwischenkunft von Silber und Eisen, berührten. Verbindet man daher das Zink und das Kupfer mittelst eines feuchten (durch die Klammer vorgestellten) Leiters, so wird man dieselbe Wirkung erhalten, wie wenn Zink unmittelbar auf Kupfer läge, und der Strom wird daher von Oben nach Unten, d. h. vom Zink durch den feuchten Leiter zum Kupfer gehen.

3) Da die entgegengesetzten Elektricitäten, wenn sie einander gegenseitig zu neutralisiren streben, immer vorzugsweise dem kürzesten und besten Leiter folgen, so wird es keinen merklichen Einfluss auf die Wirkung der geschlossenen Kette haben, wenn man z. B. ein metallisches Glied derselben mit dem Finger berührt; überhaupt hat man für die Isolation derselben nicht ängstlich Sorge zu tragen (vergl. S. 704. Anmerk.).

Hierdurch werden nun die verschiedenen Einrichtungen, die man einer Kette geben kann, ohne ihre Wirksamkeit zu ändern, verständlich.

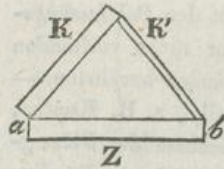
Man kann z. B. eine Zink- und Kupferplatte an die Enden eines Drahts von beliebiger Natur und Länge befestigen und dann die Platten in ein mit leitender Flüssigkeit gefülltes Gefäß eintauchen: die Wirkung ist (n^o. 1 und 2)

Theorie zufolge in der That an der Berührungsstelle des Kupfers und Zinks El. vom Kupfer in das Zink einströmt, und also nur Ein Strom, und zwar ein positiver, von der Berührungsstelle der Metalle aus durch das Zink, und den feuchten Leiter nach dem Kupfer zu die Kette durchläuft.

dieselbe, wie wenn dieser Draht, den man den *Schliessungsdraht* oder *Schliessungsbogen* nennt, gar nicht vorhanden wäre, und Zink und Kupfer direct einander berührten. — Man kann auch aus dem einen der Metalle, z. B. Kupfer, das Gefäss verfertigen, welches zur Aufnahme [der Flüssigkeit bestimmt ist, das andere (Zink) hierauf in die Flüssigkeit so eintauchen, dass es die Wandungen des Gefässes nicht berührt, und endlich die Verbindung beider Metalle (des kupfernen Gefässes und des Zinks) durch einen Draht herstellen.

Die elektroskopischen Anzeigen der einfachen (geschlossenen) Kette verhalten sich übrigens ganz so, wie die eines einfachen ungeschlossenen Elektromotors; d. h. ein Condensator wird durch die einfache geschlossene Kette eben so geladen, wenn man die eine Platte derselben mit dem Condensator berührt, während die andere mit dem Erdboden in Verbindung steht. Die Ursache hievon ist ohne Zweifel die, weil die Elektricitäten sich in den Metallen ohne Vergleich schneller entwickeln und über dieselben verbreiten, als sie sich durch den feuchten Leiter hindurch gegenseitig zu neutralisiren vermögen. — Von einer Platte einer geschlossenen einfachen Kette, deren andere Platte isolirt ist, erhält ein Condensator ebenso wenig merkliche El. mitgetheilt, als dieses bei dem ungeschlossenen Elektromotor der Fall ist.

Man könnte glauben, eine einfache Kette würde sich auch, anstatt durch eine Flüssigkeit, durch ein Metall schliessen lassen, und man würde auch so eine geschlossene Kette mit continuirlicher Strömung erhalten. Dass dieses aber unmöglich ist, zeigt eine einfache Betrachtung.



Wenn K und Z zwei sich bei a berührende Platten von Kupfer und Zink sind, und man bringt, statt eines schliessenden feuchten Leiters, einen kupfernen Verbindungsdraht K' an, der die Platten K, Z von einer andern Seite verbindet, so strömt der negative El., die sich von a über K und K' bewegt, eine gleich starke negative El. entgegen, die ihren Weg von b über K' und K nimmt; es kann also keine elektrische Strömung von a aus entstehen, denn weil die negative El., die von a über KK' sich bewegt, nicht durch eine in entgegengesetzter Richtung strömende positive El. neutralisirt wird, so hört alsbald die El. Entwicklung in a auf: es stellt sich, statt einer Strömung, vielmehr ein Gleichgewichtszustand in KK' her, vermöge dessen das ganze System KK' einen gleichförmigen fixen Zustand von negativer El. behaupten muss. Aus demselben Grunde muss auch Z einen fixen positiv-elektrischen Zustand annehmen. Dieser Schluss ergibt sich übrigens für diesen Fall schon ganz einfach daraus, dass KK' als eine einzige Kupferplatte zu betrachten ist, welche Z in a und b berührt, da wir wissen, dass es in Beziehung auf die gleichförmig sich ausbreitende El. gleichgültig ist, ob zwei heterogene Metalle in einem oder in mehreren Punkten einander berühren. Gesetzt aber auch, K' wäre nicht Kupfer oder Zink, sondern irgend ein anderes beliebiges Metall, so würde dennoch der gleiche Schluss gelten, da, wie wir wissen, es gleichgültig ist, ob die Platte Z von der Platte K unmittelbar, oder durch Vermittlung des Metalls K' berührt wird. Nur deswegen, weil die elektromotorische Wirkung der Flüssigkeiten auf die Metalle als Null betrachtet werden kann, können wir mit Hilfe solcher Flüssigkeiten wirksame geschlossene Ketten bilden. Sollte eine elektromotorische Wirkung der Flüssigkeiten auf

die Metalle wirklich statt finden, so müsste nothwendig die bisher aufgestellte Theorie modificirt werden, da die Wirksamkeit solcher mit Flüssigkeiten gebildeter geschlossener Ketten eine Thatsache ist.

Auf gleiche Weise, wie sich ein einfacher Elektromotor durch eine Flüssigkeit zur Kette schliessen lässt, kann auch eine Säule dadurch zur Kette geschlossen werden, dass man ihre Pole durch einen feuchten Leiter mit einander verbindet. Die Elemente der Säule bilden dann *eine in sich selbst zurücklaufende Reihe*. Der einfachste Fall einer solchen geschlossenen Säule wäre der, wenn man die Säule kreisförmig biegen würde, so dass sich ihre Pole berührten, und nun zwischen beide den feuchten Leiter einbrächte. Dieselbe Wirkung wird aber, da ein solches Biegen der Säule nicht wohl ausführbar wäre, dadurch hervorgebracht, dass man den Zinkpol der Säule in einen Zinkdraht, den Kupferpol in einen Kupferdraht sich endigen lässt und nun beide Drähte in ein gemeinschaftliches Gefäss mit Flüssigkeit, in welcher sie sich nicht berühren, leitet. Hier geht dann, wie vorhin, der Zinkpol der Säule in den Kupferpol derselben mittelst eines feuchten Leiters über; denn man hat:

Kupferplatte, Zinkplatte und Zinkdraht } Flüssigkeit;
Zinkpol

Kupferdraht und Kupferplatte, } Zinkplatte, feuchter Leiter
Kupferpol

u. s. f. Man hat selbst nicht einmal nöthig, den Zinkpol mit einem Zinkdraht, den Kupferpol mit einem Kupferdraht in Verbindung zu setzen, sondern man kann, wie dieses auch gewöhnlich geschieht, beide Polplatten mit Drähten von irgend einem Metall in Verbindung setzen und dann diese Drähte in die Flüssigkeit leiten. Sind z. B. diese Drähte Kupfer, so wird, wenn der Zinkpol der obere, der Kupferpol der untere Pol der Säule ist, das oberste Plattenpaar der Säule unwirksam werden, denn es wird jetzt:

Kupfer, Zink, Kupferdraht; seine El. wird daher = Null, da es in demselben Fall ist, als wenn Kupfer Kupfer berührte. Der unter dem obersten Plattenpaar befindliche feuchte Leiter leitet mithin die von den unteren Plattenpaaren mitgetheilte El. durch das oberste Plattenpaar und den Kupferdraht, welche beide selbst jetzt als *blosse Leiter* wirken, der Flüssigkeit zu, in welche der Draht eintaucht. Der mit der Kupferplatte des Kupferpols in Verbindung gesetzte Kupferdraht ist als eine Verlängerung der Kupferplatte zu betrachten, und hat keine besondere Wirkung. — Ist das Metall weder aus Kupfer, noch aus Zink, so fragt es sich, welche Art von El. dasselbe durch seine Berührung mit Kupfer und Zink entwickelt. Wird es z. B. durch seine Berührung mit Kupfer + elektrisch, so wird das oberste Plattenpaar der Säule wirksam bleiben, weil der Metalldraht dann gerade wie Zink selbst wirkt: wird es aber in Berührung mit Kupfer — elektrisch, so wird die dem positiven Pol von unten herauf zugeführte + El. durch die von dem Metall entwickelte — El. geschwächt werden u. s. f. Man sieht aber leicht ein, dass wenn eine Säule aus einer *grossen* Anzahl von Plattenpaaren besteht, die durch die besondere Beschaffenheit der Drähte herbeigeführte Schwächung des Stroms ganz bei Seite gesetzt werden kann. —

Sofern man die Säule auf die angeführte Weise durch Drähte schliesst, welche man in eine gemeinschaftliche Flüssigkeit leitet, nennt man diese Drähte *Leitungs- oder Schliessungs-Drähte*.

Man kann sogar — und es geschieht dieses häufig — die Säule auf die Weise schliessen, dass man ihre Pole mittelst eines zusammenhängenden metallischen Schliessungsdrahtes verbindet, ohne zwischen dieselben einen feuchten Leiter einzuschieben. Hierdurch wird dann die Wirkung eines Plattenpaares vernichtet; denn wenn das oberste Plattenpaar in Zink, mithin das unterste in Kupfer sich endigt, so hat

man von oben nach unten: Kupfer, Zink, Draht, Kupfer, Zink; es ist also gerade so, als ob das Kupfer des obersten Plattenpaares das Zink des untersten unmittelbar berührte. Die Wirkung würde in diesem Fall ganz die gleiche seyn, wenn man hätte: Kupfer, Draht, Zink, und man könnte daher die Zinkplatte des obersten, und die Kupferplatte des untersten Plattenpaares, als überflüssig, ganz weglassen.

Eine bequeme Vorrichtung für die geschlossene Säule ist der sogenannte *Becherapparat*.

Man stellt eine Reihe mit leitender Flüssigkeit gefüllter Becher in einem Kreis auf, und taucht in jeden einzelnen Becher eine Zink- und eine Kupferplatte, die sich innerhalb desselben nicht berühren; die Zinkplatte eines Bechers wird mit der Kupferplatte des ihr am nächsten stehenden, und die Kupferplatte mit der Zinkplatte des auf der entgegengesetzten Seite ihr am nächsten stehenden Bechers metallisch, z. B. durch Drähte in Verbindung gesetzt. So enthält also jedes Gefäß die entgegengesetzten Hälften zweier verschiedenen Elektromotore, und zwischen je zwei Elektromotoren findet sich leitende Flüssigkeit. Diese Vorrichtung repräsentirt daher in der That die zu einem Kreis umgebogene und durch ihre Pole mittelst eines feuchten Zwischenleiters geschlossene Säule. Man kann sich auch statt der mit Drähten in Verbindung gesetzten Platten, bogenförmig gekrümmter Streifen bedienen, deren eine Hälfte aus Zink, die andere aus Kupfer besteht, und deren heterogene Schenkel jedesmal in zwei auf einander folgende Becher, immer in derselben Ordnung, eingesetzt werden.

Es ist klar, dass eine geschlossene *Säule* nichts anderes als eine *Vervielfachung* des Stroms bewirkt, denn für jedes einzelne Element derselben, d. h. für jeden einfachen, aus zwei heterogenen Metallen bestehenden Elektromotor wirkt die *Gesamtheit* der übrigen Elemente als schliessen-

der Leiter, und indem jedes Element für sich einen Strom nach derselben Richtung, wie jedes andere, hervorbringt, setzen sich diese Ströme zu einem einzigen zusammen, der je nach der Anzahl der Plattenpaare der Säule, welche den geschlossenen Kreis bilden, der doppelte, dreifache u. s. f. an Stärke von demjenigen werden kann, den eine einfache geschlossene Säule hervorgebracht haben würde, *wobei jedoch nicht als ausgemacht anzunehmen ist, dass die Stärke des Stroms wirklich in geradem Verhältniss mit der Anzahl der Plattenpaare zunehme, indem es möglich wäre, dass der verlängerte Weg, den der Strom jedes einfachen Plattenpaars in der zusammengesetzten voltaschen Säule zu durchlaufen hat, seine Intensität so schwächte, dass der Strom einer geschlossenen Säule aus n Plattenpaaren in der That nicht auch die n fache Stärke von dem Strom einer einfachen Kette hätte.* Hierauf kommen wir später zurück.

Elektroskopische Wirkungen der geschlossenen Säule.

So wie ein Condensator, der an den Pol einer an beiden Polen isolirten *ungeschlossenen* Säule angebracht wird, sich, zumal wenn die Anzahl der Plattenpaare der Säule gering ist, unwirksam zeigt (vergl. S. 701.), so kann um so viel weniger der an einen Pol einer an beiden Polen isolirten *geschlossenen* Säule angebrachte sich wirksam zeigen, weil in einer solchen die in entgegengesetzter Richtung strömenden ungleichnamigen Elektricitäten beständig gegenseitig sich auszugleichen streben.

Setzt man dagegen irgend eine Platte einer geschlossenen Säule mit dem Erdboden in Verbindung, und irgend eine andere beliebige Platte derselben mit dem Condensator, so ladet jede solche Platte den Condensator mit der ihr zukommenden El.; aber die Intensität, welche eine Platte dem Condensator mittheilt, bleibt immer dieselbe, wie die, welche jede andere demselben mittheilt, und sie ist nicht grös-

ser, als die Intensität, welche der Condensator von einem einzelnen Plattenpaare, dessen beide Platten mit dem Erdboden in Verbindung sind, ebenfalls erhalten würde. Durch die Schliessung verschwindet nemlich ein sehr grosser Theil der nach aussen wirksamen Elektricitäten der Säule vermöge der in den entgegengesetzten Strömungen erfolgenden Ausgleichung.

Wenn man eine gewisse Anzahl Glieder in der Mitte einer Säule durch einen Metalldraht schliesst, so verhält sich die Spannung an den Polen einer solchen Säule gerade so, als wenn diese durch den Draht geschlossenen Glieder gar nicht vorhanden wären.

Eine besondere Betrachtung verdienen noch die elektroskopischen Erscheinungen an einer Säule, deren Pole durch einen *unvollkommenen* Leiter, namentlich eine Flüssigkeit, mit einander in Verbindung gesetzt werden. — Leitet entweder die die Pole verbindende Flüssigkeit an sich schlechter, als die Flüssigkeiten zwischen den übrigen Plattenpaaren, oder leistet überhaupt der die Pole verbindende feuchte Leiter, sey es nun wegen der schlechteren Leitung der Flüssigkeit, oder vermöge anderer Verhältnisse, z. B. seiner grösseren Längenausdehnung u. s. f., dem Durchgang der El. einen grösseren Widerstand, so werden sich die Elektricitäten an den Polen der Säule anhäufen, die Pole werden daher freie El. zeigen, und eine solche durch einen feuchten Leiter geschlossene Säule wird sich, was die elektroskopischen Erscheinungen betrifft, in demselben Maasse der nicht geschlossenen mehr nähern, je grösser der Widerstand in dem schliessenden feuchten Leiter ist. Gerade dieser Fall aber hat für den Chemiker ein besonders grosses Interesse, denn da, wo die Säule zur Zersetzung chemischer Verbindungen angewendet wird, bringt man diese Verbindungen zwischen die Pole derselben ein, und sie stellen den unvollkommen schliessenden Leiter dar, in welchem

der Durchgang der Elektricitäten in der Regel einen grösseren Widerstand erfährt, als an den übrigen Stellen der Säule.

In allen diesen Fällen, wo, vermöge der unvollkommenen Schliessung, die Säule freie El. an ihren Polen zeigt, erstreckt sich diese freie El. (die mit der freien El. der Pole einer ungeschlossenen Säule gleichen Ursprung hat und nicht mit der strömenden El. zu verwechseln ist, welche letztere, wegen ihrer in jedem Augenblick durch die in entgegengesetzter Richtung strömende El. erfolgenden Neutralisation, auf das Elektrometer keine Einwirkung zeigt) bis auf eine gewisse Strecke weit mit abnehmender Stärke in den schliessenden feuchten Leiter selbst hinein, der daher in seiner Mitte einen Indifferenzzustand zeigt. Volta und Ermann haben dieses Verhalten durch Versuche nachgewiesen. Die Pole einer isolirten mit Salzwasser geschichteten Säule wurden durch einen langen, mit reinem Wasser (welches viel schlechter, als Salzwasser leitet) getränkten Papierstreifen, oder durch eine befeuchtete hanfene Schnur in Verbindung gesetzt. Die mit dem + Pol in Verbindung stehende Hälfte des Papierstreifens oder der Schnur, zeigte mit dem condensirenden Elektroskop geprüft, + El., deren Intensität von dem Pol an gegen die Mitte des Streifens oder der Schnur abnahm; eben so zeigte die mit dem - Pol in Verbindung stehende Hälfte, von diesem Pol gegen die Mitte des Streifens oder der Schnur abnehmende - El.; die Mitte selbst befand sich in neutralem Zustand. Wird aber das Ausströmen der El. an der einen Hälfte des Streifens dadurch erleichtert, dass man diese Hälfte, vorzugsweise vor der andern, in einen bessern Leiter verwandelt, indem man auf erstere z. B. einige Tropfen einer Salzauflösung bringt, die besser als blosses Wasser leitet, so wird auch die elektrische Ladung dieser Hälfte in gleichen Abständen von den Polen stärker als die der andern, und der neutrale Punkt nä-

hert sich mehr dem entgegengesetzten Pol. Wird die Säule, anstatt an ihren beiden Polen isolirt zu seyn, mit dem einen ihrer Pole mit dem Erdboden in Verbindung gesetzt, so fällt der neutrale Punkt an diesen Pol selbst, und der ganze übrige Theil des Streifens zeigt die Elektricität des isolirt bleibenden Pols mit einer nach diesem Pol hin von dem neutralen abgeleiteten Pol an progressiv zunehmenden Stärke der Ladung.

Uebrige Wirkungen der geschlossenen Kette und Säule.

Ausser den elektroskopischen Wirkungen, welche hauptsächlich die *unvollkommen* geschlossene Säule noch zeigt, kommen der geschlossenen Säule überhaupt folgende Wirkungen zu:

1) *Elektromagnetische*, d. h. Wirkungen auf Magnetnadeln, die sich ausserhalb des Schliessungskreises der Kette befinden. — Von diesen wird blos in so weit die Rede seyn, als wir mit denselben bekannt seyn müssen, um andere Wirkungen gehörig würdigen zu können.

2) *Elektrodynamische*, d. h. Wirkungen, die sich auf Bewegungen beziehen, in welche die verschiedenen Theile der festen und flüssigen Leiter, welche die Kette schliessen, gerathen, wenn sie in gewisse Verhältnisse zu einander gesetzt werden. — Von diesen Wirkungen wird, weil sie unserem Gegenstand zu entfernt liegen, nicht die Rede seyn.

3) *Physiologische*, d. h. Wirkungen auf lebende oder kurz vorher getödtete Thiere, Wirkungen die sich z. B. in einer Empfindung von Schlägen äussern, wenn man die beiden Pole einer etwas starken Säule mit gut befeuchteten Händen berührt, so dass nun die Säule durch die Organe des Körpers geschlossen wird. — Auch diese Wirkungen werden hier nicht specieller betrachtet werden.

4) Wirkungen, die sich auf *Glühungs-* und *Verbrennungs-Erscheinungen* beziehen, Wirkungen, die sich z. B.

zeigen, wenn ein einziges *grosses* Plattenpaar, oder eine Säule aus grossen Platten durch einen dünnen, nicht zu langen Metalldraht geschlossen wird, wobei dieser ins Glühen kommt, und sofern er mit dem Sauerstoff unter diesen Umständen verbindbar ist, wirklich verbrennt. — Diese Wirkungen werden wir hier betrachten.

5) *Chemische*, d. h. solche Wirkungen, welche sich hauptsächlich auf die Zersetzung chemisch verbundener Körper, jedoch auch auf chemische Verbindungen von Körpern beziehen. — Diesen *chemischen* Wirkungen der geschlossenen Kette werden wir ganz besonders unsere Aufmerksamkeit widmen.

Bevor wir jedoch zu einer Betrachtung der genannten Wirkungen der geschlossenen Kette übergehen können, ist es nöthig, die Umstände kennen zu lernen, von welchen die Wirksamkeit galvanischer Ketten überhaupt abhängt. Um aber den Einfluss gewisser Umstände auf die Wirksamkeit der Säule bestimmen zu können, brauchen wir vor Allem ein Mittel, durch welches die relative Stärke des Stroms, oder vielmehr die Kraft, die der Strom hinsichtlich der einen oder der andern der angeführten Wirkungen äussert, in einer geschlossenen Kette sich erkennen lässt. Haben wir dann ein *Maass* für die Kraft gefunden, welche der Strom hinsichtlich irgend einer seiner Wirkungen äussert, so bleibt noch übrig zu untersuchen, ob die hinsichtlich *einer* Wirkung des Stroms erhaltenen Resultate sich auch auf die übrigen Wirkungen desselben übertragen lassen?

Maasse für die Stärke des Stroms.

Fast alle Arten von Wirkung des Stroms hat man versucht als *Maasse* für die Stärke desselben anzuwenden:

1) *Physiologische*, und unter diesen namentlich die relative Heftigkeit der Zuckungen, welche organische Individuen erfahren, durch welche man den Strom hindurchgehen

hen lässt. Es ist klar, dass diese Wirkungen schon wegen der Veränderlichkeit der Reizbarkeit viel zu unbestimmt sind, um als Maasse für die Stärke des Stroms gebraucht werden zu können. Ueberdiss würde diese relative Heftigkeit der Zuckungen selbst ihrer Grösse nach nicht mit einiger Genauigkeit bestimmt werden können.

2) *Glühungserscheinungen.* Man beobachtet die verschiedenen Drahtlängen, welche eine und dieselbe Kette ins Glühen zu versetzen oder zu verbrennen vermag, indem man mit Sicherheit schliessen kann, dass der Strom derjenigen Kette der stärkere ist, bei welcher eine grössere Länge Draht von demselben Metall und derselben Dicke, wenn die Kette damit geschlossen wird, diese Wirkung in gleichem Grade erfährt. — Diese Methode lässt sich jedoch a) nur bei starken Ketten anwenden, da schwache gar keine Glühungserscheinungen hervorzubringen vermögen, b) gibt sie keine genau vergleichbaren Resultate, weil, wie wir später sehen werden, mit der Länge des Drahts auch der Widerstand wächst, welcher der Bewegung des Stroms sich entgegensetzt. Wenn daher z. B. eine Kette eine doppelt so grosse Drahtlänge (von der gleichen Beschaffenheit und Dicke) ins Glühen bringt, als eine andere, so ist die Stärke des Stroms der ersteren doch nicht doppelt so gross, sondern mehr als doppelt so gross, weil der Strom der ersteren vermöge der grösseren Drahtlänge einen stärkeren Widerstand zu überwinden hat, als der Strom der letzteren.

3) *Chemische Wirkungen.* Man vergleicht entweder die Mengen von Gas, welche verschiedene Ketten in derselben Zeit durch Wasserersetzung entwickeln, oder man vergleicht die Zeiten, welche erforderlich sind, um die gleiche Menge von Gas zu entwickeln. — In einigen Fällen ist diese Methode anwendbar, in den meisten jedoch gibt auch sie keine vergleichbaren Resultate. Fürs erste findet sie bei der einfachen Kette keine Anwendung, weil hier die Gas-

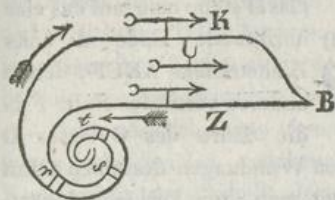
entwicklung gar zu langsam von statten geht; aber auch bei Säulen ist sie wenig anwendbar, weil, wie wir bald sehen werden, die Wirksamkeit geschlossener Säulen in einem fortwährenden Abnehmen begriffen ist. Nur dann, wenn dieses Verfahren in solchen Fällen angewandt wird, wo die Wirksamkeit der Säule *eine etwas längere Zeit hindurch* sich nicht merkbar ändert, wie dieses in den spätern Perioden der Wirksamkeit galvanischer Ketten der Fall ist, kann sie einigermaassen brauchbar seyn.

4) *Elektromagnetische Wirkungen.* Wir werden bald sehen, dass nur diese allein ein sicheres Maass für die Stärke des Stromes abgeben, und wollen uns daher vor Allem mit der Erörterung dieser Wirkungen selbst beschäftigen.

Es ist eine allgemein bekannte Thatsache, dass eine Magnetnadel, wenn sie, auf einem Stifte schwebend, oder an einem feinen Faden aufgehängt, sich selbst überlassen wird, stets eine fixe Richtung annimmt, welche ziemlich von Süden nach Norden geht, und die man *die Richtung des magnetischen Meridians* nennt. Wird eine solche Nadel aus dieser ihrer Richtung abgelenkt, so kehrt sie durch eine Reihe von Oscillationen von selbst wieder darein zurück, woraus erhellt, dass sie durch eine gewisse Kraft, welche die Richtung des magnetischen Meridians hat, in dieser Richtung erhalten zu werden strebt. Dieser Kraft legt man den Namen *der magnetischen Erdkraft* bei.

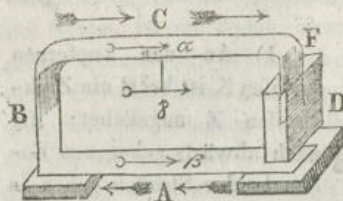
Spannt man nun über oder unter eine solche Nadel, die durch die Wirkung der magnetischen Erdkraft die Richtung des magnetischen Meridians angenommen hat, den Schliessungsdraht oder irgend einen andern Theil einer einfachen oder zusammengesetzten, hinlänglich wirksamen geschlossenen Kette aus, so wird man sehen, dass die Nadel ihre Richtung verlässt, und nach einigen Oscillationen unter einem gewissen Winkel gegen den magnetischen Meridian stehen bleibt.

Dieses lässt sich durch folgende einfache Vorrichtungen nachweisen.



1) An den kupfernen Streifen K ist bei B ein Zinkstreifen Z angelöthet; die nach abwärts gebogenen Enden beider Streifen gehen in Spiralen aus, die in einander greifen, jedoch durch

dazwischen gelegtes Holz oder Siegellack (durch r, s, t in der Figur angedeutet) an metallischer Communication verhindert werden. Sowohl über dem Kupferstreifen als über dem Zinkstreifen befinden sich Spitzen, auf welchen sich Magnetnadeln schwebend anbringen lassen, auch ist am obern Streifen ein Häkchen angebracht, um unter demselben eine Magnetnadel an einem seidenen Faden schwebend zu erhalten. Wird dieser Apparat so auf einen Untersatz gesetzt, dass die spiralförmige Endigung zur Seite herabreicht, und lässt man diese Endigung in ein Gefäß mit verdünnter Säure (welche viel besser, als reines Wasser, die El. leitet) tauchen, so hat man die Anordnung einer geschlossenen einfachen Kette, indem die in B entwickelte + El. des Zinks über den Zinkstreifen hin, durch die verdünnte Säure hindurch, in den Kupferstreifen (nach der in der Figur angedeuteten Richtung der Pfeile) strömt, und bei ihrer Wiederankunft in B ihren Kreis vollendet. Dieser positiven El. entgegen, strömt - El.; die der Kupferstreifen in B entwickelt, über den Kupferstreifen durch die verdünnte Säure in den Zinkstreifen ein und vollendet ihren Kreis ebenfalls in B. Man bezeichnet aber, wie schon oben angeführt wurde, *blos* den Strom der *positiven* El., welcher vorzugsweise den Namen *Strom* führt, und sieht vom Strom der negativen El. ganz ab.



2) Ein kupfernes mit verdünnter Säure gefülltes Gefäss *D* stelle man auf das eine horizontale Ende *A* eines Zinkstreifens *ABCF*, dessen anderes verticales Ende *F* in die Säure des Gefässes *D* eintaucht, ohne die metallischen Wandungen desselben selbst zu berühren. Bei α, β, γ , bringt man, wie vorhin, Magnetnadeln an. Es ist zweckmässig, den Zinkstreifen breiter als die Länge der Magnetnadeln zu nehmen, so dass diese, auch bei ihrer grössten Abweichung, nicht über den Zinkstreifen hinausreichen. — Hier ist das kupferne Gefäss *D* der eine, der Zinkstreifen der andere Elektromotor; die Elektrizitäts-Erregung geschieht an der Stelle, wo das kupferne Gefäss *D* mit dem Zinkstreifen in metallischer Berührung ist, d. h. wo es auf dem Zinkstreifen aufruht; der Strom bewegt sich von da über *A, B, C, F* durch die verdünnte Säure hindurch nach dem Metall des Gefässes *D*.

Wird nun der eine oder andere dieser Apparate in die Richtung des magnetischen Meridians, d. h. so gestellt, dass die Streifen, auf denen die Nadeln angebracht sind, mit der Richtung dieser Nadeln parallel sind, so erfolgt im Augenblick, wo der Kreis geschlossen wird, d. h. im Augenblick, wo man Säure in das Gefäss *D* giesst, eine mehr oder weniger starke Ablenkung der Magnetnadel.

Diese Ablenkung wird durch eine vom Schliessungsbogen ausgehende Kraft bewirkt, welche die Magnetnadel senkrecht auf die Richtung dieses Schliessungsbogens oder des denselben durchlaufenden Stroms zu drehen strebt und in diese Richtung wirklich drehen würde, wenn nicht die magnetische Erdkraft, welche die Nadel im magnetischen Meridian zu erhalten strebt, ihr entgegenwirkt, so dass die Magnetnadel stets, vermöge des zusammengesetzten Ein-

flusses beider Kräfte auf sie, in einer Lage stehen bleibt, welche zwischen den magnetischen Meridian (in welchem wir den Strom laufend annehmen) und die auf demselben senkrechte Richtung fällt, letzterer aber sich um so mehr nähert, je grösser die Wirksamkeit des elektrischen Stroms im Verhältniss zur magnetischen Erdkraft ist.

Dass wirklich diese Annahme einer vom Schliessungsbogen ausgehenden, senkrecht auf denselben wirkenden Kraft richtig sey, erhellt daraus, dass wenn man einen der angeführten Apparate so stellt, dass seine Längenrichtung, mithin die Richtung des Stroms, *gleich Anfangs* senkrecht ist auf der des magnetischen Meridians, und dass mithin die Pole der Nadeln nach den Seiten des Drahts liegen, nach welchen sie der Strom selbst zu drehen streben würde, der Strom keine ablenkende Wirkung mehr auf dieselben äussert, welches nur unter der Bedingung möglich ist, dass diese sich schon in der Richtung, in welcher die Kraft wirkt, selbst befinden.

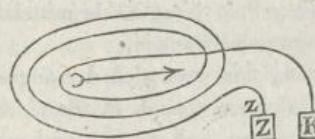
Hinsichtlich der *Seite*, nach welcher die Nadel abgelenkt wird, gilt, der Erfahrung zufolge, folgende durchaus allgemein gültige Regel. *Denkt man sich einen Beobachter in der Richtung des Stroms so liegend, dass der (positive) Strom zu seinen Füßen ein, und zu seinem Kopfe austritt, und dass sein Gesicht der Magnetnadel zugekehrt ist, so wird der Nordpol der Nadel, d. h. dasjenige ihrer Enden, welches sie, sich selbst überlassen, nach Norden kehrt, jedesmal nach seiner linken Hand abweichen.*

Zufolge dieser Regel wird daher, bei der unter n^o. 2. so eben beschriebenen Vorrichtung, der Strom, welcher den Theil A, und der Strom, welcher den Theil C des Schliessungsbogens durchläuft, die bei *a* angebrachte Nadel nach *entgegengesetzten* Richtungen abzulenken streben, weil die Nadel *a* über den beiden Theilen C und A des Schliessungsdrahts sich befindet, und diese beiden Theile C und A von dem

Strom nach *entgegengesetzten* Richtungen durchlaufen werden; nur wird der Strom, welcher den Theil C durchläuft, weil er der Nadel bei α näher ist, als der Strom, welcher den Theil A durchläuft, das Uebergewicht über den letzteren erhalten, und mithin die Nadel bei α doch nach der Richtung abgelenkt werden, nach welcher sie der den Theil C durchlaufende Strom abzulenken strebt. Es ergibt sich aber ferner aus derselben Regel, dass wenn man *zwischen* C und A, bei γ , eine Magnetnadel aufhängt, die sich *mithin über* dem Theil A und *unter* dem Theil C befindet, diese von dem Strom, welcher A, und von dem Strom, welcher C durchläuft, nach der *gleichen* Richtung abgelenkt wird. Die Nadeln bei β und α nemlich werden, die erstere durch den Strom in A, die letztere durch den Strom in C nach *entgegengesetzten* Richtungen abgelenkt, da die erstere über B, und die letztere über C sich befindet, der Strom in A aber die entgegengesetzte Richtung hat von dem Strom in C; die Nadel bei γ dagegen wird durch den Strom in C nach einer Richtung abgelenkt, welche derjenigen ebenfalls entgegengesetzt ist, nach welcher die Nadel bei α abgelenkt wird, weil die Nadel γ *unter*, die Nadel α dagegen *über* C sich befindet; mithin wird die Nadel bei γ durch den Strom in A nach derselben Richtung abgelenkt, wie durch den Strom in C. — Dieses folgt übrigens aus der oben angeführten Regel ganz unmittelbar. Wenn nemlich untersucht werden soll, welche Abweichungsrichtung die Magnetnadel in γ durch den Strom in A erhält, so muss nach obiger Regel der Beobachter sich auf den Streifen A so legen, dass sein Bauch und Gesicht nach oben, nemlich der Nadel γ zugewendet wird, seine Füße aber gegen D zu, (an welcher Seite der Strom einströmt), sein Kopf nach der Seite B hin zu liegen kommt; dann weicht der Nordpol der Nadel nach seiner *Linken* ab. Soll dagegen die Abweichungsrichtung, welche die Magnetnadel in γ durch den Strom in C erhält, untersucht werden, so muss sich der Beobachter, Bauch und Gesicht nach unten, (nemlich nach der Magnetnadel in γ

zu, die Füsse gegen B, den Kopf nach F zugekehrt, auf den Streifen C legen, und der Nordpol der Magnetnadel wird dann wieder nach seiner Linken abweichen, und es ist klar, dass die Abweichungs-Richtung in beiden Fällen dieselbe ist.

Dieses letztere Resultat ist von sehr grosser Wichtigkeit, denn es gibt uns ein Mittel an die Hand, die Wirkung eines und desselben Stroms auf die Nadel fast ins Unbestimmte zu vervielfachen. Anstatt nemlich einen Schliessungsbogen bloß Einmal um die Nadel herum zu führen, wie es bei der zuletzt beschriebenen Vorrichtung der Fall ist, ist es bloß nöthig, diese Windungen öfters zu wiederholen, jedoch auf eine solche Weise, dass zwischen den einzelnen Windungen keine leitende Gemeinschaft sey; in die Mitte dieser Windungen eine Magnetnadel schwebend anzubringen, an das eine Ende k des Schliessungsdrahtes eine Kupferplatte K, an



das andere Ende z aber eine Zinkplatte Z zu befestigen, und beide Platten durch ein Gefäß mit leitendem Wasser oder verdünnter Säure oder durch

eine feuchte Scheibe in Verbindung zu setzen. Wir wissen (vergl. S. 689.), dass, von welcher Natur auch der gewundene Schliessungsdraht seyn mag, doch die von den Platten ausströmende El. von derselben Beschaffenheit ist, als wenn sich die Platten direct berührten. In Beziehung auf die Platte Z kann man sich daher vorstellen, als ob der ganze Schliessungsdraht eine blosse Fortsetzung der Platte K, d. h. als ob er von Kupfer sey, und als ob mithin die Kupferplatte K die Zinkplatte Z in z berühre; dann wird mithin der positive Strom von der Platte Z aus seinen Weg durch den feuchten Leiter nach der Kupferplatte K hin und durch diese und den Schliessungsdraht zurück nach z durchlaufen. In Beziehung auf die Platte K aber können wir uns vorstellen, als wäre der ganze Schliessungsdraht eine blosse Verlängerung

der Zinkplatte Z, mithin selbst von Zink, und als würde die Kupferplatte K von der Zinkplatte Z in k berührt. Der negative Strom geht mithin von der Kupferplatte K aus durch den feuchten Leiter nach Z, durch den Schliessungsdraht hindurch, und vollendet seinen Weg bei seiner Ankunft in k. Da wir jedoch bloß den positiven Strom berücksichtigen und diesen vorzugsweise *Strom* nennen, so bewegt sich in diesem Fall der Strom von der Zinkplatte Z aus durch den feuchten Leiter, die Kupferplatte und den Schliessungsdraht zurück nach z, und wird mithin so oft an der Nadel vorbeigehen müssen, als der Schliessungsdraht Windungen hat, und seine Wirkung auf die Nadel wird sich mithin in entsprechendem Maasse vervielfältigen. Es versteht sich übrigens von selbst, dass so wie man durch den Schliessungsdraht die beiden Platten eines einfachen Elektromotors mit einander verbinden kann, ebenso die beiden Pole einer Säule mittelst desselben in Verbindung gesetzt werden können.

Es erhellt aus dem Bisherigen, dass man sich der angegebenen Vorrichtung als eines *Galvanoskops*, d. h. als eines Mittels bedienen kann, zu erforschen, ob zwei gegebene Substanzen durch ihre Berührung El. erregen. Man darf zu dem Ende bloß jede einzelne Substanz an einer Stelle, die eine mit dem einen, die andere mit dem andern Ende des gewundenen Drahts, innerhalb dessen eine Magnetnadel aufgehängt ist, in Verbindung setzen, und beide zugleich an einer andern Stelle durch einen feuchten Leiter mit einander verbinden: erregen sie wirklich durch ihre wechselseitige Berührung Elektrizität, so wird diese den geschlossenen Kreis durchlaufen, und im Vorbeigehen bei der Magnetnadel auf diese ihre ablenkende Wirkung äussern, auch wenn die erregte El. nur sehr schwach ist. Die Richtung, nach welcher der Nordpol der Nadel abgelenkt wird, gibt dann zugleich mit Hülfe der oben angeführten Regel zu erkennen, welche der beiden Substanzen positiv und welche negativ

elektrisch wird. — Um mittelst dieser Vorrichtung, welche nach ihrem Erfinder Schweigger's *elektromagnetischer Multiplicator* genannt wird, lässt sich daher die strömende El. bei solchen Graden der Schwäche wahrnehmbar machen, bei welchen sie nur durch sehr empfindliche Froschpräparate hätte entdeckt werden können, vor denen sie übrigens aus leicht einleuchtenden Gründen den Vorzug verdient.

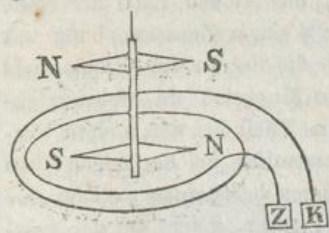
Hinsichtlich der Einrichtung des Multiplicators selbst beschränke ich mich hier auf wenige Bemerkungen. Um die Windungen des Drahts von einander zu isoliren, damit nemlich die Elektrizität nicht von einer Windung zur andern der Queere nach übergehen könne, wodurch ein wiederholtes Vorbeigehen des Stroms bei der Nadel verhindert würde, ist es bei den schwachen El.-Graden, die hier in Betracht kommen, hinreichend, den Draht seiner ganzen Länge nach mit Seide dicht zu überspinnen, worauf dann die Windungen einander unmittelbar decken können, ohne dass eine el. Communication zwischen ihnen statt fände. Die Enden des Multiplicatordrahts, die mit den Elektromotorplatten in Verbindung gesetzt werden, sind nicht mit Seide umspunnen. Die Zahl der Windungen betreffend, so hat die im Allgemeinen vortheilhafte Vervielfältigung derselben doch auch ihre Grenzen. Theils würden nemlich, bei einer ins Unbestimmte gehenden Vervielfältigung der Windungen, die letzten Windungen zu entfernt von der Nadel zu liegen kommen, um noch eine merkliche Wirkung auf dieselbe zu äussern, theils wird, wie wir später sehen werden, der Widerstand, den der Strom in seiner Bewegung erfährt, um so grösser, je grösser die Länge des Leiters ist, so dass die mit der Zahl der Windungen zunehmende Länge des Drahts die Vortheile der vermehrten Anzahl der Windungen compensiren kann. Dieses kann in manchen Fällen so weit gehen, dass die Anwendung des Multiplicators nicht nur keinen Vortheil, sondern selbst Nachtheil mit sich führt. — Für die gewöhn-

lichen Anwendungen windet man den Draht 60 bis 80 mal um die Nadel. — Es ist vortheilhaft, die Windungen nicht alle in einer Vertical-Ebene über und unter der Nadel aufzuwickeln, sondern in einer gewissen Breite rechts und links von derselben zu winden, damit nicht die Wirkung des Drahts in dem Maasse, als die Nadel abgelenkt wird, wegen Entfernung der Enden der Nadel sich schwäche. Am besten bedient man sich eines kupfernen oder übersilberten Drahts, weil dieser die El. am besten leitet, ungefähr von der Dicke des Klaviersaitendrahts. Uebrigens ist es an sich ganz gleichgültig, von welcher Beschaffenheit der Multiplikatordraht seyn mag, und die Wirkung der Elektromotorplatten bleibt ungeändert, was man auch für Metalle als Zwischenglieder zwischen dieselben einbringen mag, denn die Wirkung wird einzig und allein durch die an die Enden des Drahts gefügten, mit der Flüssigkeit in Berührung gesetzten Endplatten bestimmt.

Nobili hat durch eine sehr sinnreiche Vorrichtung diesem Instrument eine noch weit grössere Empfindlichkeit gegeben. Da der Wirkung des Stroms im Schliessungsdraht, welche die Nadel aus dem magnetischen Meridian abzulenken strebt, die magnetische Erdkraft, welche sie in denselben zurückzuführen strebt, entgegenwirkt, so ist es klar, dass man durch Schwächung dieser letzteren Kraft viel stärkere Ablenkungen der Nadel durch den Multiplikator erhalten würde. Dieses lässt sich sehr einfach dadurch bewerkstelligen, dass man zwei Magnetnadeln, einander parallel, an dem nämlichen Stift, so dass sich also die eine nicht ohne die andere bewegen kann, befestigt, und die gleichartigen Pole derselben nach entgegengesetzten Richtungen zu liegen lässt *). Sind beide Nadeln vollkom-

*) Die in der Mitte durchbohrten Magnetnadeln werden auf einen Strohhalmen geschoben, durch welchen ein Faden

men gleich stark magnetisirt, so wird dieses System, wenn es frei aufgehangen ist, von der magnetischen Erdkraft so gut als gar keine Einwirkung erfahren, weil diese den Südpol der einen Nadel nach der entgegengesetzten Richtung zu drehen strebt, als den Nordpol der andern, eine aber ohne die andere sich nicht bewegen kann, mithin die Wirkungen sich gegenseitig aufheben müssen. Zwar ist es nicht wohl möglich, zwei vollkommen gleich stark magnetisirte Nadeln zu erhalten, und die Wirkung der Erdkraft auf die stärker magnetisirte wird dann das Uebergewicht haben: aber sie wird sich auf das Gesamtsystem beider Nadeln nur mit der Differenz der Stärke äussern können, in der sie auf jede einzelne wirksam gewesen wäre, so dass die Wirkung derselben auf dieses System der Nadeln jedenfalls sehr gering ist. Beiden Nadeln kann man aber leicht eine solche Anordnung



in Beziehung auf die Windungen des Multiplicators geben, dass sich die Wirkungen dieser Windungen auf beide Nadeln wechselseitig unterstützen; es reicht zu diesem Zweck hin, die eine Nadel über, die andere innerhalb der Windungen

anzubringen, wie in beifolgendem Schema. Die obere Nadel würde durch den Einfluss der Windungen nach entgegengesetzter Richtung abgelenkt werden, wie die untere, wenn die Pole beider Nadeln gleich gelegen wären: da aber diese Pole entgegengesetzt liegen, so müssen beide Nadeln nach derselben Richtung abgelenkt werden. — Die Empfindlichkeit eines solchen Instruments ist so ausserordentlich, dass man dasselbe nur mit einem sehr kleinen

gezogen wird, der an seinem untern Ende mit einem Knoten versehen ist.

Plattenpaare Kupfer und Zink, unter Zwischenwirkung sauren Wassers, in Verbindung zu setzen braucht, um die Nadeln bei der Schliessung mehrmals einen ganzen Kreis durchlaufen zu sehen.

Die elektromagnetischen Wirkungen der geschlossenen Kette empfehlen sich als Mittel, die Stärke des Stroms zu messen, vor den übrigen, oben S. 722, 723. angeführten Mitteln in folgenden Beziehungen. a) Man erhält durch sie ein Resultat *in kurzer Zeit*, so dass selbst in den früheren Perioden der Wirksamkeit der Kette, wo die Veränderlichkeit des Stroms noch sehr bedeutend ist, diese Veränderlichkeit während der Zeit der Beobachtung vernachlässigt werden kann. b) Sie sind für die stärksten wie für die schwächsten Grade der Stärke des Stroms zu einer vergleichbaren Messung brauchbar. c) Da die Magnetnadeln, auf welche sich die Wirkungen der Kette äussern, nicht einen Theil der Kette selbst bilden, sondern in gar keinem Zusammenhang mit derselben stehen, so wird auch die Stärke des Stroms nicht durch die Wirkungen, die die Magnetnadeln hiebei erfahren, modificirt, wie dieses zum Theil bei den andern Verfahrensarten der Fall ist, namentlich bei derjenigen, wo man die verschiedenen Drahtlängen beobachtet, welche eine Kette ins Glühen zu versetzen vermag, indem mit der grösseren Drahtlänge der Widerstand, den der Strom in seiner Bewegung erfährt, vermehrt wird. d) Aus den Wirkungen, welche die Magnetnadeln erfahren, kann man mit Sicherheit auf die Grösse der Kraft schliessen, von welcher diese Wirkungen abhängen, was hinsichtlich der andern Wirkungen, mittelst deren man die Stärke des Stroms hat messen wollen, nicht so der Fall ist.

Es fragt sich nun, wie man sich der elektromagnetischen Wirkungen als eines Maasses für die Stärke des Stroms bedienen könne?

1) *Man beobachtet die Ablenkung, die ein Strom auf*

eine vollkommen frei bewegliche Magnetenadel äusserer. — Man könnte zu diesem Zwecke am Multiplicator eine Kreiseintheilung anbringen; es ist jedoch zu bemerken, dass die Ablenkungen der Nadel der Stärke des Stroms nicht proportional sind, und daher nicht zu seinem genauen Maasse dienen, wenn gleich aus einer grösseren Ablenkung auf eine grössere Stärke des Stroms mit Sicherheit geschlossen werden kann. Würde man übrigens keinen Multiplicator anwenden, und sich als Schliessungsbogens nicht eines wie eine Linie wirkenden Drahts, sondern eines metallischen, horizontal ausgespannten Streifens bedienen, dessen Breite die Länge der Nadel so weit überträfe, dass auch bei der grössten Ablenkung der Nadel ihre Pole noch in hinlänglicher Entfernung von seinen Rändern blieben, so dass sich der Streifen als von unbegrenzter Breite im Verhältniss zur Länge der Nadel ansehen liesse, so würde die Grösse der auf die Nadel wirkenden Kraft der Tangente des Ablenkungswinkels proportional, und gänzlich unabhängig von der Entfernung seyn, in der sich die Nadel vom Streifen befindet, wofern nur diese bei den aufeinander folgenden Versuchen sich gleich bliebe. Selbst dem Multiplicator liesse sich eine solche Einrichtung geben: man müsste denselben so gleichförmig aufwinden, dass alle seine Windungen in Einer Horizontalebene lägen; dann würden sie einen Streifen von einer solchen Breite bilden, dass die Pole der Nadel immer in hinreichender Entfernung von den Rändern des Streifens blieben. — Dieses lässt sich aber theils wegen der federnden Eigenschaft des Drahts, vermöge welcher die Windungen immer eine gewisse Convexität annehmen, nicht wohl ausführen, theils würde man, um einen Streifen von bedeutender Breite zu erhalten, dem Multiplicatordraht eine grosse Länge geben müssen, wodurch in vielen Fällen die Wirkung desselben sehr geschwächt würde. — Jedenfalls müsste, wenn der Ablenkungswinkel als Maass der Stärke des Stroms dienen sollte, die Nadel an

einem so feinen Faden aufgehängen seyn, oder auf einer so feinen Spitze schweben, dass der Widerstand, welchen die Drehung des Fadens oder die Reibung auf dem Stifte der Bewegung der Nadel entgegensetzt, als unmerklich ausser Acht gelassen werden könnte.

2) *Man hängt die Magnetnadel, oder das System aus zwei Magnetnadeln nach Nobili's Vorrichtung, genau am Mittelpunkt der Drehung, an einem feinen Metalldraht auf, der stark genug ist, dass ihm die Nadel bei der Drehung folgt.* — Die Anzahl der Grade des Drehungswinkels ist der Stärke der Kraft, welche auf die Nadel gewirkt hat, direct proportional, und dient daher als ein Maass derselben.

3) *Man schätzt die Kraft des Stroms durch die Anzahl der Schwingungen, welche eine Magnetnadel unter seinem Einfluss vollbringt.* — Es mag hier genügen, eine Idee von dieser sinnreichen Methode zu geben, ohne die vielen Vorsichtsmaassregeln zu erörtern, die man bei der wirklichen Anwendung derselben zu beobachten hat.

Wenn eine horizontale, frei aufgehängene Magnetnadel, die sich in der Richtung des magnetischen Meridians im Gleichgewicht befindet, aus dieser Richtung auf irgend eine Weise abgelenkt, und dann der Wirkung der Kräfte, die sie in ihre ursprüngliche Richtung zurückzuführen streben, wieder überlassen wird, so kehrt sie der Erfahrung zufolge durch eine Reihe von Oscillationen darein zurück. Es lässt sich aber zeigen, dass die Kraft, welche die Nadel in die Lage ihres Gleichgewichts zurückzuführen strebt, proportional ist dem Quadrat der Geschwindigkeit dieser Schwingungen, d. h. dem Quadrat der Anzahl von Schwingungen, welche von derselben Nadel in derselben Zeit vollbracht werden, oder, was wieder dasselbe ist, umgekehrt proportional dem Quadrat der Zeittheile, welche zur Vollbringung derselben Zahl von Schwingungen erforderlich sind.

Lässt man nun die im Multiplikator befindliche Nadel

zuerst allein unter dem Einfluss der magnetischen Erdkraft oscilliren (zu welchem Endzweck man sie nicht durch Anstoss, sondern durch ein Eisenstäbchen oder ein schwaches Magnetstäbchen aus ihrer Richtung ablenkt), und zählt nach dem Schlag einer genauen Uhr oder eines Pendels die Anzahl Zeittheile, die sie braucht, um eine gewisse bestimmte Anzahl Oscillationen zu vollbringen, so erhält man durch diese erste Zählung das Maass der Kraft, mit welcher der *Erdmagnetismus* auf die Nadel wirkt. — Diese Schwingungen darf man nur in kleinen Bogen erfolgen lassen, weil nur für diese ein merklicher Isochronismus statt findet.

Der Schliessungsdraht oder die Windungen des Multipligators werden hierauf so gerichtet, dass sie senkrecht stehen auf der Richtung der Nadel, oder, was sicherer ist, man mittelt durch Versuche eine Lage aus, wo die Nadel keine merkliche Ablenkung mehr erfährt, wenn man einen Strom durch den Draht hindurchgehen lässt. So ist man sicher, dass sich die Nadel zugleich in der Richtung der magnetischen Erdkraft und in der Richtung der vom Draht ausgehenden Kraft befindet, oder dass beide Richtungen in Eine zusammenfallen.

Man lässt jetzt durch den Multipligator einen Strom durchfahren, lenkt die Nadel durch ein Eisenstäbchen oder schwaches Magnetstäbchen ab, und zählt nun, wie vorhin, die Anzahl Zeittheile, welche die Nadel braucht, um unter der vereinigten Einwirkung der magnetischen Erdkraft und der Kraft des Stroms dieselbe Zahl Schwingungen zu vollbringen, als vorher unter dem Einfluss der Erdkraft allein. So wird man das Maass für die Summe der Kräfte erhalten, mit welchen die Erde und der Strom auf die Nadel wirken, und zieht man von dieser Summe die durch den vorhergegangenen Versuch gefundene Kraft der Erde ab, so erhält man dadurch das Maass der Kraft, mit welcher der Strom allein auf die Nadel wirkt.

Die Magnetnadel brauche z. B. zur Vollendung von 20

Oscillationen unter dem Einfluss der Erdkraft allein, 100 Halbsecunden, so ist nach Obigem die Zahl $\frac{1}{100^2} = \frac{1}{10000} = 0.0001$ das Maass der Erdkraft. — Gesetzt nun, dieselbe Nadel brauche unter dem vereinigten Einfluss des Stroms irgend einer Kette und der Erdkraft, bei oben getroffener Anordnung, bloß 50 Halbsecunden, ebenfalls zu 20 Oscillationen, so ist die Zahl $\frac{1}{50^2} = \frac{1}{2500} = 0.0004$ das Maass für die Summe beider Kräfte; die Zahl $0.0004 - 0.0001 = 0.0003$ ist mithin das Maass der Kraft des Stroms. Folglich verhält sich in diesem Fall die Kraft, mit welcher der Strom allein, nach Abzug der Erdkraft, auf die Nadel wirkt, zu der Kraft, mit der die Erde auf die Nadel wirkt, = 3 : 1. Gesetzt jetzt, die Nadel brauche, unter dem Einfluss eines andern Stroms, nur 30 Halbsecunden zu 20 Oscillationen, so ist die Zahl $\frac{1}{30^2} = \frac{1}{900}$, d. i. 0.0011 das Maass für die Kraft des Stroms allein; mithin verhält sich die Kraft dieses zweiten Stroms zur Kraft des ersten = 10 : 3.

Es ist am bequemsten, die Kraft der Erde immer als Einheit zu Grunde zu legen, und alle verschiedenen Stromkräfte mit dieser der Einheit gleich gesetzten Erdkraft zu vergleichen, und folgende allgemeine Formel erleichtert die Berechnung. Wenn die Anzahl Zeittheile, welche die Nadel zur Vollbringung einer gewissen Anzahl Schwingungen unter dem blossen Einfluss der Erdkraft braucht, N, (die Zahl der Zeittheile aber, welche sie unter dem vereinigten Einfluss der Erdkraft und des Stroms zur Vollbringung derselben Anzahl Schwingungen braucht, N' heisst, so erhält man für das Maass der Kraft des Stroms $\frac{1}{N'^2} - \frac{1}{N^2} = \frac{N^2 - N'^2}{N^2 N'^2}$, oder, wenn man die Kraft der Erde = 1 setzt, (wo dann N = 1, mithin auch N² = 1) = $\frac{1 - N'^2}{N'^2}$.

Bei

Bei dieser Berechnung der Kraft des Stroms wird vorausgesetzt, dass die Kraft der Erde und die Kraft des Stroms die Pole der Nadel nach *derselben Seite* des Schliessungsdrahts zu drehen und in dieser Lage zu erhalten streben. Bei einer entgegengesetzten Richtung des Stroms würde die Zahl Zeittheile, die man unter dem vereinigten Einfluss der Erdkraft und der Kraft des Stroms *erforderlich* findet, um die bestimmte Anzahl Schwingungen zu vollenden, nicht mehr der Summe, sondern der Differenz beider Kräfte, d. h. der Kraft des Stroms weniger der Erdkraft (indem jetzt die Erdkraft der Kraft des Stroms entgegenwirkte) entsprechen; man müsste daher bei einer solchen Einrichtung der Nadel die durch den ersten Versuch gefundene Kraft der Erde zu der durch den zweiten Versuch gefundenen Kraft *addiren*, um das Maass für die Kraft des Stroms allein zu erhalten. Man hat es übrigens in seiner Macht, die Anordnung immer nach der ersten Weise zu treffen.

Die Anzahl der Oscillationen, welche bei der Beobachtung zu Grunde gelegt wird, ist an sich gleichgültig, nur muss natürlich bei allen zusammengehörigen Beobachtungen immer die gleiche Anzahl zu Grunde gelegt werden. Grössere Genauigkeit in den Bestimmungen wird allerdings möglich, wenn man die Anzahl der Oscillationen grösser nimmt, weil dann Unsicherheiten hinsichtlich der genauen Schätzung von Bruchtheilen der Zeittheile am Anfang und am Ende der Zählung um so mehr ihren Einfluss auf das Resultat verlieren. Auf der andern Seite darf die Anzahl von Oscillationen auch nicht zu gross genommen werden, weil dann die Nadel um grössere Bogen aus der Lage ihres Gleichgewichts abgelenkt werden müsste, wodurch der Isochronismus ihrer Schwingungen verloren gieng. Auch muss man in der Regel, wenn man die Kraft einer Kette im Anfang ihrer Wirksamkeit messen will, eine geringere Anzahl von Oscillationen desswegen wählen, weil hier, oft schon in-

nerhalb weniger Secunden, eine sehr bedeutende Abnahme der Wirkung statt findet, zufolge welcher, bei zu Grundlegung einer grösseren Anzahl von Oscillationen, ein schwächeres Resultat für die anfängliche Wirksamkeit der Kette erhalten werden würde, als man in der That eines erhalten sollte und wirklich erhält, wenn man dasselbe aus einer geringeren Anzahl von Oscillationen ableitet.

Das so eben beschriebene Verfahren lässt sich auch auf ein System zweier entgegengesetzt gerichteter Nadeln, wie es die S. 732. 733. beschriebene Doppelnadel Nobili's darstellt, anwenden. Die Berechnung wird ganz auf dieselbe Weise geführt, nur liegt hier als Einheit der Kraft, mit welcher alle verschiedenen Stromkräfte verglichen werden, nicht mehr die Kraft, mit der die Erde auf jede einzelne Nadel für sich, sondern mit welcher sie auf das System beider Nadeln wirkt, d. h. die Differenz ihrer Kräfte auf beide Nadeln, zu Grunde. Würden daher diese Kräfte ganz gleich seyn, so wäre die Einheit der Kraft = Null. Da man somit, um das Maass der Stromkraft zu erhalten, von der Summe der Kräfte, mit welchen einerseits die Erde und andererseits der Strom auf die Nadel wirkt, entweder gar nichts, oder jedenfalls viel weniger als bei der Vorrichtung mit Einer Nadel, abzuziehen hat, so erhält man für die Grössen des Stroms bei Anwendung der Doppelnadel absolut grössere Werthe, als man bei einer einfachen Nadel erhalten haben würde, aber diese Grössen behalten dieselben *Verhältnisse* zu einander, wofern man sich nur immer derselben Doppelnadel bedient. Der Multiplicator mit einer Doppelnadel bietet daher ein Mittel zur Messung dar, welches mit der grössten Empfindlichkeit die grösste Zuverlässigkeit und Leichtigkeit der Anwendung verbindet.

Umstände, welche die Kraft des Stroms in der geschlossenen Kette bestimmen.

Nachdem wir uns mit einem sicheren Maass für die Stärke des Stroms bekannt gemacht haben, wird es nun im Allgemeinen keine grosse Schwierigkeit haben können, die Umstände auszumitteln, von welchen die Stärke des Stroms abhängt. Dieses Maass bezieht sich aber blos auf die Stärke des Stroms hinsichtlich seiner elektromagnetischen Wirkungen, und es ist daher vor Allem nöthig zu wissen, ob *alle* Wirkungen der geschlossenen Kette durch die gleichen Einflüsse verstärkt oder geschwächt werden, so dass man zum Voraus schliessen kann, dass, wenn eine besondere Art der Wirkung durch einen gewissen Umstand vergrössert oder verkleinert wird, auch alle übrigen Wirkungen der Kette einen gleichen Einfluss hievon erleiden würden. Es wäre z. B. denkbar, dass der Strom einer Kette stärkere elektromagnetische Wirkungen hervorbrächte, als der Strom einer anderen Kette, und dass dennoch der erstere Strom hinsichtlich seiner chemischen Wirkungen z. B. sich schwächer zeigte als der letztere; dann würde natürlich unser Maass für die Stärke des Stroms, welches sich blos auf die elektromagnetischen Wirkungen bezieht, nicht auch auf die übrigen Wirkungen der geschlossenen Kette übertragen werden können. Dieses scheint in der That auf den ersten Anblick der Fall zu seyn, denn eine Säule aus kleinen Platten z. B. ertheilt eben so starke Schläge, wenn ihre Pole mit befeuchteten Fingern berührt werden, wie eine Säule aus grossen Platten, wofern nur die Anzahl der Plattenpaare in beiden Säulen die gleiche ist, und auch alle übrigen Umstände gleich sind. Wenn aber solche zwei Säulen in Beziehung auf die Stärke der Schläge, die sie ertheilen, d. h. in Beziehung auf ihre physiologischen Wirkungen keine merkliche Verschiedenheit zeigen, so zeigen sie sich dagegen hinsichtlich anderer Wirkungen höchst verschieden, nament-

lich bringt die Säule mit grösseren Platten die Glühungserscheinungen in einem viel ausgezeichneteren Grade hervor, als die Säule mit kleinen Platten, so dass sogar in dieser Beziehung durch eine vergrösserte Oberfläche der einzelnen Platten mehr ausgerichtet wird, als durch eine vermehrte Zahl der Plattenpaare. — Diesem nach würde die Stärke der physiologischen Wirkungen von andern Umständen abzuhängen scheinen, als die der übrigen Wirkungen.

Dieser Unterschied erklärt sich jedoch sehr wohl, ohne dass man nöthig hat, eine Abhängigkeit der verschiedenen Wirkungen der Kette von *verschiedenen* Umständen anzunehmen. Die Stärke des Stroms ist nemlich um so grösser, je grösser die elektromotorische Kraft der ganzen Kette (welche von der elektromotorischen Kraft der einzelnen Paare und von der Zahl der Paare abhängt) und je geringer der Widerstand ist, welchen der Strom in seiner Bewegung erfährt. Dieser Widerstand ist, wie wir später sehen werden, um so geringer, je grösser die Oberfläche ist, mit welcher die Metalle den feuchten Leiter berühren. Aus diesem Grunde sollte allerdings, um in dieser Beziehung nur Ein Beispiel anzuführen, bei gleicher Zahl der Plattenpaare, eine Säule aus grossen Platten stärkere Schläge geben, als eine Säule aus kleinen Platten. Aber diese Schläge werden erhalten, indem man durch den *menschlichen Körper* die Säule schliesst. Der Widerstand nun, den der Strom bei seinem Durchgang durch den menschlichen Körper erfährt, ist in Vergleichung mit dem Widerstand, den derselbe bei seinem Durchgang durch die Plattenpaare und feuchten Leiter der Säule erleidet, so ausserordentlich gross, dass letzterer fast ganz gegen den ersteren verschwindet, mithin der geringere Widerstand, den der Strom in einer Säule von grösseren Platten, verglichen mit einer Säule von kleineren Platten, erfährt, auf die Stärke der Schläge keinen bemerkbaren Einfluss ausüben kann. — Ganz anders verhält es sich, wenn die Säule zur

Hervorbringung von Glühungs-Erscheinungen angewendet wird. In diesem Fall wird sie durch Metalldrähte, also durch gute Leiter geschlossen, die dem Strom keinen bedeutenden Widerstand entgegensetzen; die Säule mit grossen Platten wird daher jetzt dem Strom einen bedeutend geringeren Widerstand leisten, als die Säule mit kleinen Platten u. s. f. —

Man ist daher, so weit wenigstens die bisherigen Erfahrungen reichen, berechtigt, eine Abhängigkeit der verschiedenen Wirkungen der Kette von gleichen Umständen anzunehmen, und in dieser Beziehung ist der Multiplikator ein so wichtiges Instrument, weil mittelst desselben auf eine sehr einfache Weise ganz sichere Resultate erhalten werden, die nicht blos für die elektromagnetischen, sondern auch für die übrigen Wirkungen der geschlossenen Kette gelten.

Die einfachste physische Vorstellung, die man sich von der Natur des Stroms machen kann, ist die, dass man annimmt, eine Magnetnadel z. B. werde stets eine gleiche Wirkung von der Kette aus erfahren, wenn in gleicher Zeit gleich viel Elektrizität in derselben Entfernung bei der Nadel vorbeigeht; ebenso: die in die Kette selbst gebrachten Leiter werden einen gleichen Einfluss erfahren, wenn durch einen gleichen Durchschnitt derselben in gleicher Zeit gleich viel El. hindurchgeht. Die Wirksamkeit der Kette überhaupt würde demnach im zusammengesetzten Verhältniss der Menge und der Geschwindigkeit der El., die durch jeden Durchschnitt derselben läuft, stehen.

So erklärt sich z. B. in Beziehung auf diese Vorstellung sehr wohl der Umstand, dass die Stärke des Stroms in einer geschlossenen Kette im Allgemeinen in keinem directen Verhältniss zur Stärke der elektroskopischen Wirkungen (Spannung an den Polen) steht, welche die Kette geöffnet äussert. Wir wissen, dass Säulen aus gleich viel Platten-

paaren und denselben Metallen aufgebaut, im Allgemeinen an ihren Polen dieselbe Spannung zeigen, so verschiedenartig auch die Flüssigkeiten seyn mögen, mit welchen sie geschichtet sind (vergl. S. 695, 696.). Wir wissen aber auch, dass in Säulen mit schlecht leitender Flüssigkeit sich die El. nur viel langsamer bewegen kann als in Säulen mit besserer Leitung: daher muss auch nach obiger Vorstellung die Wirksamkeit des Stroms in den ersteren im Verhältniss geringer seyn als in den letzteren; bei der *offenen Säule* dagegen kommt der Unterschied der Leitung blos insofern in Betracht, als die Erreichung des Maximums der el. Intensität an den Polen, bei welchem die El. ins Gleichgewicht kommt, durch schlechte Leitung verzögert wird. Am auffallendsten sieht man dieses bei den trockenen (Zambonischen) Säulen, von welchen später die Rede seyn wird.

Früher schien die Bestimmung über die Abhängigkeit der Wirksamkeit der geschlossenen Ketten von den einzelnen Umständen so verwickelt, die Resultate, welche aus den Beobachtungen verschiedener Physiker hervorgingen, so widersprechend zu seyn, dass man nicht wusste, woran man sich zu halten habe; jetzt sind wenigstens bei weitem die meisten Punkte auf das Genügendste aufgeklärt.— Man muss vor Allem die Totalwirkung der Umstände festhalten, von welchen die Wirksamkeit der Ketten abhängt; der eine Theil dieser Umstände wirkt auf Vermehrung, der andere auf Verminderung der Stärke des Stroms hin. Wir können demnach die Totalwirkung dieser Umstände durch eine Bruchzahl darstellen, in deren Zähler die Umstände, welche die Stärke des Stroms vermehren, und in deren Nenner die Umstände aufgenommen sind, welche die Stärke des Stroms vermindern. Mit der Summe der elektromotorischen Kräfte (welche um so grösser ist, je grösser die elektrische Spannung ist, welche die beiden heterogenen Metalle durch ihre gegenseitige Berührung annehmen, und je grösser die

Zahl der Platten ist) *wächst* die Kraft des Stroms; mit der Summe der Widerstände, welche der Strom theils in der Kette selbst, theils in dem Schliessungsbogen erfährt, *nimmt* die Stärke des Stroms *ab*; erstere kommt mithin in den Zähler, letztere in den Nenner. Je kleiner der Nenner eines Bruchs verglichen mit dem Zähler desselben ist, desto mehr wird der Werth des Bruchs durch eine absolut kleine Zahl, die dem Nenner zugefügt wird, verhältnissmässig vermindert; und umgekehrt: je grösser der Nenner in Vergleichung mit dem Zähler ist, desto weniger wird der Werth des Bruchs durch eine solche kleine Zahl, die man dem Nenner zufügt, vermindert. Wenn also der Leitungswiderstand in der Kette ganz unbedeutend ist, so wird die Stärke des Stroms auch durch eine kleine Vermehrung dieses Widerstandes merklich geschwächt; wenn dagegen dieser Leitungswiderstand sehr gross ist, so wird die Stärke des Stroms durch eine weitere Vermehrung desselben, die in Vergleichung mit dem zuvor statt gehaltenen Widerstand nur unbedeutend ist, auch nicht merkbar vermindert.

Wenn nun wirklich die Stärke des Stroms von der angeführten Totalwirkung der diese Stärke vermehrenden und vermindernenden Umstände abhängt, (was wir noch zu beweisen haben), so werden wir hierdurch, in Verbindung mit einigen von der Theorie vorausgesehenen und durch die Erfahrung bewährten Gesetzen, alle Einzelheiten, die hierbei in Betracht kommen, zu übersehen in den Stand gesetzt werden. Diese Gesetze sind folgende:

1) *Wenn die Wirksamkeit irgend eines Theils der Kette zunimmt oder abnimmt dadurch, dass man die elektromotorische Kraft oder das Leitungsvermögen an irgend einer Stelle vermehrt oder vermindert, so nimmt die Wirksamkeit aller übrigen Theile der Kette in entsprechendem Grade zu oder ab.*

Durch die Erfahrung wird dieses Gesetz wenigstens im

Allgemeinen bewährt. Wenn man nemlich in einer Kette, in welcher an einer Stelle ein Wasserzersetzungsgesetz angebracht ist, und die an einer andern Stelle auf eine Magnetnadel wirkt, das Leitungsvermögen irgend eines festen oder flüssigen Theils der Kette erhöht oder vermindert, so wird man immer auch sowohl die wasserzetzende Wirkung an der einen, als die elektromagnetische an der andern Stelle zugleich sich vermehren oder vermindern sehen, wenn gleich die Veränderung im Leitungsvermögen an ganz andern Stellen der Kette vorgenommen wurde. Dass aber diese Vermehrung oder Verminderung der Kraft wirklich *al* Theile immer in *genau* gleichem Verhältniss betreffe, ist zwar durch directe Versuche noch nicht erwiesen, lässt sich jedoch, da auch keine Erfahrungen vorhanden sind, die das Gegentheil beweisen, vorläufig voraussetzen.

Diese Verminderung der Stärke des Stroms bei vermindertem Leitungsvermögen, das man irgend einem Theil der Kette gibt, scheint dadurch hervorgebracht zu werden, dass der Ueberschuss der El., den die besseren Leiter in der Kette mehr als die schlechteren fortzuführen vermögen würden, anstatt in die Strömung überzugehen, sich in freiem Gleichgewichtszustande an der Gränze der besseren und schlechteren Leiter ausscheidet, und mithin für die Strömung verloren geht. Diese freie El. wird zugleich, in dem Grade, als sie sich anhäuft, durch ihre Repulsivkraft die Entwicklung der El. von der Erregungsstelle aus schwächen und auch aus diesem Grunde zur Verminderung der Stärke des Stroms beitragen. In der That sieht man immer da, wo ein Theil der Kette schlechter leitet, als die übrigen Glieder derselben, eine gewisse Quantität freier El. auftreten, und hiedurch, so wie durch die in Folge der Repulsivkraft dieser freien El. herbeigeführte Schwächung der Entwicklung der El. von der Erregungsstelle aus scheint eine *allgemeine* Ausgleichung des elektrischen Stromes in den verschieden-

artigsten Theilen der Kette hervorgebracht zu werden, die zwar durch die Erfahrung noch nicht hinreichend erwiesen, aber doch durch mehrere Thatsachen wahrscheinlich gemacht ist. Eine solche allgemeine Ausgleichung würde in folgendem Gesetz, welches zugleich das vorige in sich begreift, ausgesprochen werden können.

2) *Die Gesamtquantität von Elektrizität, welche durch jeden Querschnitt der Kette, der senkrecht auf die Richtung des Stroms gemacht wird, in derselben Zeit hindurch geht, ist in der ganzen Länge der Kette gleich gross und unabhängig von der besonderen Beschaffenheit und Grösse jedes Querschnitts. Die Intensitäten des Stroms in jedem Theil der Kette verhalten sich demnach umgekehrt, wie die senkrecht auf die Richtung des Stroms genommenen Querschnitte dieser Theile.* — Dieses Gesetz spricht die vorhin erwähnte allgemeine Ausgleichung des elektrischen Stroms aus; denn es ist klar, dass wenn die Gesamtquantität von El., welche durch jeden senkrecht auf die Richtung des Stroms gemachten Querschnitt der Kette in derselben Zeit hindurchgeht, in der ganzen Länge der Kette (bei einer jeden geschlossenen Kette) gleich ist, jene Ausgleichung sogleich erfolgen muss, wenn eine geschlossene Kette dadurch, dass man die elektromotorische Kraft oder das Leitungsvermögen an irgend einer Stelle vermehrt oder vermindert, in eine andere geschlossene Kette von stärkerer oder schwächerer Wirkung verwandelt wird.

Für dieses Gesetz sprechen folgende Thatsachen:

a) Seebeck schloss ein Plattenpaar von $5\frac{1}{2}$ Quadratfuss bald mit einem Metallstab, bald mit einem Metallstreifen, bald mit einer Metallplatte. (Es scheint, dass immer das gleiche Metall und von gleichen Längen angewandt wurde), und erhielt an einer über dem schliessenden Metall angebrachten Magnetnadel folgende Ablenkungen:

Schliessende Körper	Ablenkung der Nadel	
Metallstab von $3\frac{1}{2}$ Lin. Durchmesser	—	16°
Metallstreifen, $3\frac{3}{4}$ Zoll breit	—	9°
Metallstreifen, $12\frac{7}{8}$ Zoll breit	—	$2\frac{1}{2}$ °
Metallplatte, 2 Fuss breit	—	0°

Aus diesen Versuchen ergibt sich, dass je breiter der Streifen war, desto mehr auch die Wirkung auf die Nadel abnahm. Da nun, wie wir später sehen werden, die Vergrösserung des Querschnitts die allgemeine Stärke des Stroms vielmehr vergrössert als vermindert, so kann die schwächende Wirkung der Breite in den erwähnten Versuchen nur davon herrühren, dass dasselbe (oder vielmehr ein etwas grösseres) Quantum von El. sich in dem breiten Streifen weit mehr ausbreiten musste, als in dem schmälern, und wenn daher selbst etwas mehr El. durch jeden Querschnitt des breiten Streifens in derselben Zeit gieng, als durch jeden Querschnitt des schmälern, so konnte doch jene nicht aus einer so grossen gemeinsamen Nähe auf die Nadel wirken, wie diese, deren ganze Intensität mehr zusammen gedrängt war. So erklärt sich auch, warum ein *Metallstab*, selbst wenn sein Querschnitt viel kleiner seyn sollte, als der Querschnitt eines Metallstreifens, doch eine viel stärkere Wirkung auf die Nadel hervorbringt, als ein *Metallstreifen*.

b) Wenn man die Pole einer Säule mit befeuchteten Händen berührt, so erhält man einen Schlag. Die Stärke dieses Schlags nun wird grösser seyn an der Hand, welche mit einer kleineren Oberfläche den Pol berührt, geringer aber an derjenigen, welche dem Pol eine grössere Berührungsfläche darbietet. Wenn nemlich gleich die Stärke des Stroms im Allgemeinen durch Vergrösserung der Berührungsoberfläche der feuchten mit den festen Leitern zunimmt, so nimmt die Zertheilung des Stroms bei der vergrösserten Berührungs-Oberfläche doch in einem grösseren Verhältniss ab.

c) Eine Kette vermag einen Draht nur dann ins Glühen zu bringen, wenn dieser dünn genug genommen wird, ungeachtet, wie wir bald sehen werden, die *allgemeine* Wirksamkeit der Kette stets mit der Dicke des schliessenden Drahts abnimmt. Man kann daher selbst mit sehr schwachen Ketten (wie in Wollaston's Fingerhutapparat, auf den wir später zurückkommen werden) Drähte zum Glühen bringen, wenn man sie, entsprechend der Schwäche der Kette, dünn genug nimmt. — Die allgemeine Wirksamkeit der Kette nimmt nemlich bei verminderter Dicke des Drahts in einem kleineren Verhältniss ab, als die Concentrirung des Stroms zunimmt.

d) Wenn man nach Barlow eines sehr langen Schliessungsdrahts (von 838 Fuss) sich bedient, so zeigt eine Magnetnadel gerade unter die Mitte des Drahts gestellt, ganz die gleiche Ablenkung, wie zwei nahe an das positive und negative Ende des Elektromotors, oder an irgend eine andere Stelle des Drahts (immer in gleicher Entfernung von demselben) gestellte Magnetnadeln. — Dieses ist eine nothwendige Folge des unter n°. 2. aufgeführten Gesetzes.

Ueber die Gleichheit der Stromgrösse in *allen* Querschnitten der Kette, namentlich über ihre Gleichheit in den Querschnitten flüssiger wie fester Leiter fehlt es noch an Erfahrungen; man hat blos eine einzige Erfahrung von Grotthuss, zufolge welcher auch die flüssigen Leiter eine Ablenkung der Magnetnadel hervorbringen, indem er eine solche durch einen genässten, in der Kette befindlichen Bindfaden bewirkte. Diese Gleichheit der Stromgrösse in *jedem* auf die Richtung des Stroms senkrechten Durchschnitt der Kette, wornach die Dichtigkeit des Stroms der Grösse dieser Querschnitte umgekehrt proportional wäre, kann daher vorderhand blos als *wahrscheinlich* angenommen werden.

Wir wollen nun die einzelnen Umstände, welche den

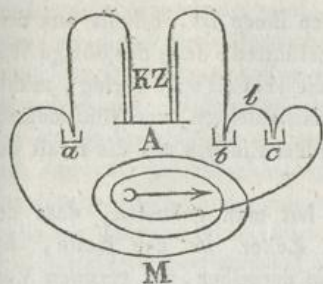
Gesamtleitungswiderstand der Kette bedingen, specieller betrachten.

a) Von dem Widerstand, den die festen Leiter dem Strom entgegensetzen.

a) Von dem Widerstand der festen Leiter, insofern derselbe von ihren Dimensionen abhängt.

Da man bemerkt, dass bei Anwendung derselben erregenden Metalle zur Kette, die Stärke des Stroms doch sehr verschieden ausfällt, so muss angenommen werden, dass ausser der elektromotorischen Kraft auch die *Beschaffenheit der Leitung* in der Kette die Kraft der Strömung modificire. Da man nun ferner (wie später bewiesen werden wird) immer findet, dass eine *Verlängerung* der Strecke der vom Strom zu durchlaufenden flüssigen oder festen Leiter *nie* eine Verstärkung, sondern stets nur eine mehr oder weniger bedeutende *Schwächung* in der Kraft des Stroms hervorzubringen vermag, so erhellt hieraus, dass die Leiter nicht sowohl ein positives Vermögen besitzen, den Strom fortzuleiten, sondern dass sie vielmehr dem Strom einen *Widerstand* entgegensetzen, der die Kraft des Stroms schwächt, einen Widerstand, der bei verschiedenen Körpern verschieden ist. Es leuchtet demnach ein, dass das Wort: *Leitungsvermögen* auf einer unrichtigen Vorstellung beruht, und von denjenigen Körpern, welche man *bessere Leiter* nennt als andere, werden wir daher richtiger sagen: sie setzen dem Strom einen *geringeren Widerstand* entgegen, als diese anderen Körper.

Der Widerstand, den die *festen Leiter* dem Strom entgegensetzen, lässt sich leicht durch folgende Vorrichtung nachweisen. In dem Troge A sind die beiden Elektromotorplatten K und Z enthalten. Von ihnen gehen angelöthete Drähte in die mit Quecksilber gefüllten Gefässe a und b



über. Das Gefäß b wird durch einen Draht l mit einem dritten, ebenfalls mit Quecksilber gefüllten Gefässe c verbunden, und andererseits stehen die Gefässe a und c unter sich durch den Multiplicatordraht M in Verbindung. Der Strom wird dann, wenn Z

die Zinkplatte ist (vergl. S. 729. 730.), von ihr durch die Flüssigkeit des Gefässes zur Kupferplatte K, von dieser in das Gefäß a, von da durch den Multiplicator M, durch c und b nach Z zurückgelangen und so den Kreis vollenden. Hat man nun die Kette auf einen gleichmässigen Zustand ihrer Wirksamkeit kommen lassen und die Kraft ihres Stroms gemessen, und vertauscht dann den kurzen Draht l, durch den die Gefässe b und c verbunden werden, mit einem viel längeren Draht, z. B. einem überspannenen Multiplicatordraht, dessen freie Enden man in die Gefässe eintaucht, so wird die grössere Langsamkeit der Oscillationen der Magnetnadel sogleich eine Abnahme der Kraft des Stroms zu erkennen geben, und umgekehrt eine Zunahme, wenn man statt eines längeren Zwischendrahts einen kürzeren einbringt. Ebenso wird man die Wirkung mit der Dicke der Drähte, die der Strom zu durchlaufen hat, zunehmen, mit ihrer Dünne abnehmen sehen; endlich werden Drähte von *verschiedenen* Metallen ebenfalls Unterschiede in dieser Hinsicht hervorbringen, indem, bei gleichen Dimensionen der Länge und Dicke, die Kraft des Stroms z. B. bei silbernen und kupfernen Leitungsdrähten stärker seyn wird, als bei eisernen. — Dass die durch die Verschiedenheit in den Dimensionen und der Materie der Zwischendrahte hervorgebrachten Unterschiede in der Kraft des Stroms um so merklicher ausfallen müssen, je grösser die Elektromotorplatten und je besser

leitend die Flüssigkeit zwischen ihnen ist, erhellt aus dem schon oben (S. 742, 744.) Angeführten; denn der übrige Widerstand in der Kette wird in diesem Fall sehr gering, mithin der Widerstand in den Zwischenleitern verhältnissmässig gross und daher von bedeutendem Einfluss auf die Kraft des Stroms.

Durch genaue Versuche hat man gefunden, dass der Widerstand der metallischen Leiter in der Kette, bei vorausgesetzter gleicher Materie derselben, im *geraden* Verhältniss ihrer Länge und im *umgekehrten* ihres Querschnitts zunimmt, so dass also z. B. bei zwei, im Uebrigen vollkommen gleich construirten, Ketten die Kraft des Stroms in derjenigen Kette, deren Schliessungsbogen ein *kürzerer* und *dickerer* Draht ist, grösser ist, als in derjenigen, deren Schliessungsbogen ein *längerer* und *dünnerer* Draht ist.

Dieses Gesetz lässt sich z. B. auf folgende Art nachweisen:

Man beobachte die Kraft einer auf einen gleichförmigen Zustand gekommenen Kette, wenn sie blos durch den Multiplicatordraht geschlossen ist, bringe nun irgend eine beliebige Drahtlänge, deren Verhältniss zum Multiplicatordraht man nicht zu kennen braucht, in die Kette, und beobachte, um wie viel die Kraft hierdurch sinkt. Man erfährt auf diese Weise, um wie viel der Gesamtleitungswiderstand der Kette durch Hinzufügung der Drahtlänge zugenommen hat: denn bei gleichbleibender elektromotorischer Kraft kann das Sinken der Kraft des Stroms blos der Vermehrung des Leitungswiderstandes zugeschrieben werden. Man merke die Grösse an, welche den Zuwachs des Leitungswiderstandes ausdrückt, und bringe jetzt eine Drahtlänge (von gleicher Dicke) in die Kette, deren Verhältniss zur ersten man kennt, z. B. eine doppelte, dreifache u. s. f. Man beobachte wieder das hierdurch erfolgte Sinken der Kraft des Stroms und sehe zu, welcher neue Zuwachs des Gesamtleitungswiderstan-

des hierdurch angedeutet wird. Da man nun wirklich findet, dass sich dieser neue Zuwachs zu ersterem wie die hinzugebrachten Drahtlängen selbst verhält, so schliesst man hieraus, dass der Widerstand der Leitungsdrähte im geraden Verhältniss ihrer Länge zunimmt. Auf gleiche Art lässt sich auch das von der verschiedenen *Dicke* der Drähte abhängige Gesetz des Leitungswiderstandes nachweisen.

Es sey die constant bleibende elektromotorische Kraft = a , der Gesamtleitungswiderstand in der bloß durch den Multiplikatordraht geschlossenen Kette = 1 , so ist die Kraft dieser Kette = $\frac{a}{1} = a$. Bringt man nun eine Drahtlänge = 1 in die Kette, so wird dadurch der Gesamtleitungswiderstand vermehrt und die Kraft des Stroms geschwächt werden; letztere wird sich z. B. durch $\frac{a}{1+p}$ ausdrücken lassen. Das Maass beider Stromkräfte, nemlich der Stromkraft $\frac{a}{1}$ und der Stromkraft $\frac{a}{1+p}$ ist bekannt, z. B. durch die Methode der Oscillationen bestimmt. Dividirt man nun $\frac{a}{1}$ durch $\frac{a}{1+p}$, so erhält man als Quotienten $1+p$, d. h. den Gesamtleitungswiderstand in der Kette, in welche der Draht 1 eingebracht wurde. Man findet also auch p (indem man von der gefundenen Zahl 1 abzieht), d. h. den Zuwachs, den der Gesamtleitungswiderstand durch das Einbringen der Drahtlänge 1 in die Kette erhalten hat. Man bringe nun einen andern Draht $1'$ von derselben Dicke und Materie wie 1 in die Kette, so wird die Kraft des Stroms, die man wiederum mittelst der Methode der Oscillationen bestimmt, durch $\frac{a}{1+p'}$ ausgedrückt werden können, und p' wird sich eben so, wie vorhin p , bestimmen lassen, und man wird dann finden, dass sich $1 : 1' = p : p'$ verhält. *)

*) Wenn man die Wirkung der in die Kette eingebrachten Drähte auf die Stromkraft, durch den *Widerstand* ausdrückt, den die Drähte der Stromkraft entgegensetzen, so wird

Man hat ferner gefunden, dass die *Form* der Drähte in dieser Hinsicht ganz gleichgültig ist, d. h. dass es gleichgültig ist, ob der Draht ein wirklicher (runder) Draht ist, oder ob derselbe eine andere z. B. 4eckige Gestalt hat; die Wirkung ist in beiden Fällen die gleiche, wenn nur die Länge des Drahts und die Grösse seines Querschnitts (Kreis oder Parallelogramm) die gleiche ist.

β) Von dem *Widerstand* der festen Leiter, insofern er von der verschiedenen Materie und der Temperatur der Leiter abhängt.

Zur Bestimmung des *eigenthümlichen Leitungsvermögens der Metalle* (oder vielmehr des Widerstandes, den verschiedene Metalle bei gleichem Querschnitt und gleicher Länge dem Strom entgegensetzen) hat man sich verschiedener Methoden bedient.

1) Da man beobachtet, dass sich Drähte, durch welche sich eine Leidner Batterie oder eine galvanische Kette entladet, um so stärker erhitzen, je schlechter ihr Leitungsvermögen ist, so verglich man z. B., wie viel Zolle gleichdicken Drahts durch dieselbe Grösse der Ladung einer Leidner Batterie ins Glühen gebracht oder geschmolzen zu werden vermögen. — Gegen diese Methode lässt sich die Einwendung machen, dass die verschiedenen Metalle eine ver-

man sagen müssen, dieser Widerstand verhalte sich *umgekehrt* wie die *Dicke*, und *direct* wie die *Länge* des Drahts, weil der Widerstand um so geringer ist, je grösser die Dicke, und um so grösser, je grösser die Länge des Drahts ist. Drückt man dagegen diese Beziehung der Dimensionen der Drähte zur Stromkraft durch das Wort „*Leitungsvermögen*“ aus, so wird man sagen müssen: das Leitungsvermögen der Drähte verhalte sich *direct* wie die *Dicke*, und *umgekehrt* wie die *Länge* der Drähte.

verschiedene Menge von Wärme zum Glühen und Schmelzen erfordern, und dass daher aus der Erscheinung des Glühens und Schmelzens nicht mit Sicherheit auf die Quantität von Wärme geschlossen werden kann, welche der Strom bei seinem Durchgang durch die Drähte entwickelt. Demungeachtet stimmen mehrere nach dieser Methode angestellte Versuche ziemlich gut mit den Resultaten, welche mittelst anderer sichererer Methoden erhalten wurden.

2) Eine zuverlässigere Methode ist die, bei welcher die Erhitzung der Drähte selbst genauer bestimmt wird, indem man die Drähte in einem mit Luft erfüllten Ballon einschliesst, und die relative Erhitzung derselben durch die Ausdehnung der Luft misst.

3) Die directeste und desswegen sicherste Methode, das Leitungsvermögen der Metalle zu bestimmen, gründet sich jedoch darauf, dass man nach einander *gleich dicke* Drähte von *verschiedenen* Metallen zur Schliessung einer Kette anwendet, und die relativen Längen vergleicht, welche diese Drähte haben müssen, damit die (durch die Ablenkung der Magnetnadel oder eine andere Wirkung zu messende) Kraft des Stroms sich stets gleich bleibe. Das Leitungsvermögen wird sich dann direct wie die Länge dieser Drähte verhalten, d. h. ein doppelt so langer Draht, wird nur dann den Strom nicht mehr schwächen als ein Draht von der einfachen Länge (die Dicke beider Drähte als gleich vorausgesetzt), wenn zugleich das Leitungsvermögen seiner Materie doppelt so gross, oder, was eben so viel heisst, (sein Leitungswiderstand halb so gross ist.

Die Kraft des Stroms lässt sich nemlich durch die elektromotorische Kraft dividirt durch den Gesamtwiderstand ausdrücken. Nennen wir erstere A und letzteren a , so ist die Kraft des Stroms einer solchen Kette $= \frac{A}{a}$. Man schiebe nun in diese Kette das einema
einen Draht l , dessen Leitungswiderstand λ , das anderemal einen gleich dicken Draht l' von einem andern Metall ein, dessen Leitungs-

widerstand = λ seyn. Im ersten Fall wird die Kraft des Stroms = $\frac{A}{a+\lambda}$, im letzten = $\frac{A}{a+\lambda'}$ seyn. Da wir nun aber den Draht l' von einer solchen Länge genommen haben, dass die Kraft des Stroms die gleiche blieb wie in dem Fall, wo wir den Draht l in die Kette gebracht hatten, so wird $\frac{A}{a+\lambda} = \frac{A}{a+\lambda'}$ mithin $\lambda = \lambda'$, d. h. der Leitungswiderstand (oder das Leitungsvermögen) des Drahts l gleich dem Leitungswiderstand (oder Leitungsvermögen) des Drahts l' seyn. Wenn daher die Länge des Drahts l' das n fache ist von der Länge des Drahts l , so ist (da das Leitungsvermögen von $l' = \lambda'$) das Leitungsvermögen von $\frac{1}{n} l'$, (d. h. von einem Draht, dessen Länge = ist der Länge des Drahts l) = $n\lambda = n\lambda$, weil nemlich ein Draht von der n fachen Länge (bei gleicher Materie und Dicke) n mal schlechter leitet als ein Draht von der einfachen Länge.

Am zuverlässigsten wird das Leitungsvermögen der Metalle durch die Ablenkung der Magnetnadel bestimmt. Man bringt zuerst einen Draht in die Kette und misst die Kraft des Stroms mittelst der Magnetnadel. Man bringt jetzt statt dieses ersten Drahts einen andern von gleicher Dicke aber verschiedener Materie in die Kette und versucht, wie lang man denselben zu nehmen brauche, damit die Kraft des Stroms unverändert bleibe. Das Leitungsvermögen der Metalle, aus welchen die Drähte gemacht sind, verhält sich dann wie die Länge derselben.

Es wird sich nun auch voraussehen lassen, in welchem Verhältniss sich der Strom einer Kette zertheilt, wenn sich dieselbe irgendwo in mehrere, nachher wieder zusammenlaufende Zweige spaltet, z. B. wenn die Pole einer Säule gleichzeitig durch mehrere parallele Drähte, die eine verschiedene Länge und Dicke haben und von verschiedener Materie seyn können, verbunden werden. Das Gesetz, nach welchem sich in diesem Fall der Strom zwischen den ein-

zeln Zweigen theilt, welches übrigens aus dem Vorhergehenden als unmittelbare Folge sich ergibt, lässt sich so ausdrücken: *Die Grösse des Stroms in den verschiedenen Zweigen der Kette ist respectiv proportional ihrem Leitungsvermögen, so dass z. B. ein Draht, der vermöge seiner Kürze, Dicke und Materie doppelt so gut leitet, als ein anderer, auch die doppelte Quantität El. in gleicher Zeit durch jeden seiner Querschnitte hindurch lassen wird, als ein anderer, der nur halb so gut, wie dieser leitet, wenn beide neben einander die Kette schliessen.* — Da nemlich durch einen Draht, mit welchem die Kette geschlossen wird, nur $\frac{1}{6}$ von El. hindurch geht, welche in der gleichen Zeit durch einen andern gleich langen aber 6 mal so dicken Draht von derselben Materie hindurch geht, so wird auch durch 6 neben einander liegende mit dem ersten gleichlange und gleich dicke Drähte von derselben Materie 6 mal so viel El. hindurchgehen, weil man sich einen 6 mal dickern Draht als aus 6 gleich langen Drähten von einfacher Dicke bestehend vorstellen kann. Ueberhaupt wird ein Draht dieselbe Wirkung äussern, wie eine beliebige Anzahl gleich langer Drähte von derselben Materie zusammengenommen, bei welchen die Summe der Querschnitte gleich ist dem Querschnitt des einen Drahts. Statt irgend eines solchen Drahts können wir dann einen andern gleich dicken Draht von einem andern Metall substituiren, dessen Länge wir seinem relativen Leitungsvermögen entsprechend genommen haben, nemlich so, dass er bei dieser Länge dieselbe Wirkung auf den Strom äussern würde, wie der andere Draht.

Aus dem Vorhergehenden wird die Methode, deren sich Davy zur Bestimmung des Leitungsvermögens verschiedener Metalle bedient hat, verständlich. — Eine Säule aus einer gewissen Anzahl von Plattenpaaren ward gleichzeitig durch zwei verschiedene Bogen geschlossen, deren einer einen Wasserzersetzungsapparat enthielt, während der ande-

49..

re aus dem Draht, dessen Leitungsvermögen geprüft werden sollte, bestand. Nun theilt sich die El. nach dem Verhältniss des Leitungsvermögens dieser Bogen zwischen beide, und es wird daher bei immer grösserer Verbesserung des Leitungsvermögens des schliessenden Drahts ein Punkt erreicht werden, wo der Verhältnisstheil von El., welcher durch den andern, den Wasserzersetzungsgapparat enthaltenden, Bogen hindurchgeht, so gering wird, dass die Wasserzersetzung merklich zu seyn aufhört. Davy verglich nun, wie kurz Drähte von verschiedener Materie aber gleicher Dicke genommen werden mussten, um diesen Punkt zu erreichen, und bestimmte hier nach ihr Leitungsvermögen, indem dieses in demselben Verhältniss grösser seyn muss, als die Länge des Drahts unter der angegebenen Bedingung grösser ist.

Diese Methode Davy's steht zwar in Absicht auf Genauigkeit unstreitig derjenigen nach, welche das Leitungsvermögen der Metalle mittelst Ablenkung durch die Magnetnadel bestimmt, sie verdiente jedoch insofern schon einer besonderen Erwähnung, als Davy es war, welcher mittelst dieser Methode zuerst den entscheidenden Beweis lieferte, dass sich die Leitungsfähigkeit der Metalle für den elektrischen Strom (bei gleichbleibender Länge und Materie) nach der Dicke d. h. nach der Masse richte. Dieses Resultat musste befremden, da man weiss, dass sich die gewöhnliche El. immer nur auf der Oberfläche der Körper verbreitet, und dass das Innere der Körper dabei gar nicht in Betracht kommt. Bei der Vertheilung der gewöhnlichen El. aber handelt es sich von einer ins Gleichgewicht gekommenen El., und auf eine solche ist allerdings blos die Oberfläche von Einfluss: hier dagegen handelt es sich von einer strömenden, von einer in Bewegung befindlichen E., und die Kraft dieser Strömung hängt von den schon erörterten Umständen ab.

Endlich hat auch die *Temperatur* auf das Leitungsver-

mögen der festen Leiter einen Einfluss, und zwar wird dasselbe mit Erhöhung der Temperatur bedeutend geschwächt. Davy fand, mittelst seines so eben beschriebenen Apparats, dass wenn der verbindende Draht (ein $\frac{1}{220}$ Zoll dicker Platindraht) unter Oel kalt gehalten wurde, kein Wasser mehr zersetzt wurde, mithin ein sehr geringer Verhältnissheil von El. durch den andern, den Wasserzersetzungsapparat enthaltenden Bogen hindurchgehen konnte, dagegen eine Wasserzersetzung sich einstellte, wenn jener Draht sich in der Luft befand, wo die Entladung denselben erhitzte, und daher weniger El. durch ihn, aber mehr durch den den Wasserzersetzungsapparat enthaltenden Bogen hindurchgieng. — Diesen schwächenden Einfluss der Temperaturerhöhung der Leiter auf die Kraft des Stroms hat Davy noch weiter durch folgenden interessanten Versuch, der keiner Erörterung bedarf, nachgewiesen. Man bringt in einer Kette einen 4—5 Zoll langen und so dünnen Platindraht an, dass die durchströmende El. ihn seiner ganzen Länge nach rothglühend macht; versetzt man nun irgend einen Theil desselben durch die Flamme einer Weingeistlampe ins Weissglühen, so erkaltet augenblicklich der Ueberrest des Drahts bis unter die Temperatur des sichtbaren Glühens. Umgekehrt werden, wenn man an eine Stelle eines rothglühenden Drahts ein Stück Eis hält, oder einen Strom kalter Luft auf sie treibt, alle anderen Theile des Drahts viel heisser und kommen vom Rothglühen ins Weissglühen. — In welchem Verhältniss übrigens das Leitungsvermögen der Metalle mit der Temperatur abnehme, ist bis jetzt nicht ausgemittelt: merkwürdig aber ist es, dass das Leitungsvermögen der Metalle genau das umgekehrte ihrer Fähigkeit zu seyn scheint, sich durch die Entladung von selbst zu erhitzen. Bildet man z. B. einen Schliessungsbogen einer kräftigen galvanischen Kette aus aneinander gelötheten abwechselnden Gliedern Platindraht und 4 bis 5 mal dickerem Silberdraht, so werden

die Glieder von Silber nicht merklich warm, alle Glieder von Platin aber kommen heftig und gleichmässig zum Glühen; wirklich leitet auch Silber die El. weit besser als Platin.

Die Metalle sind, wie schon S. 35. erwähnt wurde, die besten Leiter der El.; unter den nicht metallischen Elementen ist nur allein die Kohle ein Leiter, jedoch ein schlechterer, als der schlechteste El.-Leiter unter den Metallen. Silber scheint die El. am besten zu leiten; nach ihm scheint Kupfer, dann Gold, Zink, Eisen, Platin, Zinn, Blei zu folgen. Die Verschiedenheit in den Angaben verschiedener Physiker in dieser Beziehung erklärt sich, wenigstens zum Theil, daraus, dass, bestimmten Erfahrungen zu Folge, das Leitungsvermögen eines Metalls oft durch kleine Beimengungen fremder Metalle bedeutend modificirt wird. — Was die Kohle betrifft, so ist schon S. 32. angeführt worden, dass der Diamant ein Nichtleiter ist. Aber auch die verschiedenen Arten der gemeinen Kohle zeigen sich hinsichtlich ihres Leitungsvermögens höchst verschieden, indem z. B. die Kohle um so besser leitet, je stärker sie gegläht ist, so dass nicht gehörig ausgeglühte Kohle sogar ein Nichtleiter ist. Wie gering übrigens das Leitungsvermögen der Kohle verglichen mit dem der Metalle ist, ergibt sich aus einem Versuch Davy's, wornach ein Stück gut verkohlte Buchsbaumholzkohle von $\frac{3}{10}$ Zoll Breite, $\frac{1}{16}$ Zoll Dicke und 1.2 Zoll Länge, in den Schliessungskreis einer voltaschen Säule gebracht, eben so gut leitete als ein 6 Zoll langer Platindraht von $\frac{1}{220}$ Zoll im Durchmesser, mithin Platin, eines der am schlechtesten leitenden Metalle, dennoch 584.5 mal so gut leiten würde, als eine solche Kohle.

b) Von dem Widerstande, den der Strom in der Flüssigkeit erleidet.

So wie der Strom einen Widerstand bei seinem Durchgang durch metallische Körper erleidet, so erfährt er auch

einen, und zwar ohne alle Vergleichung grösseren, Widerstand bei seinem Durchgang durch Flüssigkeiten. Dieser letztere Widerstand ist aber, wie wir bald sehen werden, von zweierlei Art: man hat nemlich den Widerstand, den der Strom bei seinem Uebergang von einem Metall in eine Flüssigkeit erfährt, wesentlich von demjenigen Widerstand zu unterscheiden, den der Strom, bereits in der Flüssigkeit angelangt, auf seinem Wege durch die Flüssigkeit hindurch erleidet. Die erstere Art von Widerstand können wir durch die Benennung: *Widerstand des Uebergangs*, die letztere, die man früher allein angenommen hatte, durch die Benennung: *eigenthümlicher Widerstand der Flüssigkeit* bezeichnen. Wir werden sehen, dass in den meisten Fällen der Widerstand des Uebergangs über den eigenthümlichen Widerstand der Flüssigkeit das Uebergewicht hat. Will man beide Arten von Widerstand zusammen bezeichnen, so kann dieses durch den Ausdruck: *Widerstand in der Flüssigkeit* geschehen, unter welchem man also sowohl den Uebergangswiderstand, als den eigenthümlichen Widerstand der Flüssigkeit begreift.

Dass überhaupt der Widerstand in der Flüssigkeit (ohne vorerst diese beiden Arten des Widerstands von einander zu unterscheiden) ein sehr beträchtlicher sey, ergibt sich schon aus einer oberflächlichen Betrachtung. Man findet leicht, dass er theils von den Dimensionen, theils von der Materie und Temperatur des flüssigen Leiters abhängig ist. In erster Hinsicht hat man bloß nöthig, die Kette bei verschiedenen Abständen der Elektromotorplatten von einander in der Flüssigkeit zu schliessen, um zu finden, dass je grösser die vom Strom zu durchlaufende Strecke der Flüssigkeit wird, um so mehr die Wirksamkeit derselben geschwächt wird, dass dagegen diese Wirksamkeit um so mehr zunimmt, als man die Berührungspunkte der Flüssigkeit mit den Elektromotorplatten, z. B. durch tieferes Ein-

tauchen dieser letzteren, vermehrt, so dass die Dicke der Flüssigkeit vergrößert wird, indem die vom Strom zu durchlaufende Strecke derselben einen grösseren Querschnitt erhält. — In Beziehung auf die Verschiedenheit der Materie der Flüssigkeit findet man, dass die Wirkung des Stroms schwach ist bei destillirtem Wasser, selbst bei Brunnenwasser, aber in eben dem Maasse zunimmt, als man Säuren, Alkalien, oder überhaupt Substanzen, welche den chemischen Process zwischen Metall und Flüssigkeit verstärken, zu letzterer hinzufügt; endlich, dass die Wirkung sich mit Erwärmung der Flüssigkeit verstärkt.

Dass man wirklich die genannten zweierlei Arten des Widerstands in der Flüssigkeit zu unterscheiden habe, ergibt sich aus folgenden Betrachtungen.

1) Wenn man eine Kette das einemal durch einen zusammenhängenden feuchten Leiter, das anderemal durch einen eben solchen Leiter, der aber durch eine oder mehrere homogene Zwischenplatten unterbrochen ist, schliesst, so wird die Wirkung der Kette in letzterem Fall geringer ausfallen, als in ersterem. Man verfährt hiebei gewöhnlich auf die Weise, dass man mehrere Kupferplatten abwechselnd mit frischen Scheiben schichtet, und diese Abwechslungen in den Kreis einer Säule oder Kette bringt; sie werden die Wirkung derselben mehr schwächen, als wenn man dieselben Kupferplatten und dieselben feuchten Scheiben in die Kette bringt, aber so, dass alle Kupferplatten für sich und alle feuchten Scheiben für sich über einander liegen, mithin ein oft wiederholter Uebergang der Flüssigkeit zwischen Metall und feuchtem Leiter vermieden wird. — Da jedoch, wie wir später sehen werden, jede anfangs homogene Zwischenplatte in einer wirksamen Kette allmählig selbst gleichsam ein wirksames Plattenpaar wird, indem sie durch gewisse an ihr vorgehende Veränderungen sich in eine positive und negative Hälfte theilt, welche den Erregern der ursprünglichen Kette

gerade entgegengesetzt angeordnet sind und wodurch mithin auf dieselbe Weise eine Schwächung des Stroms hervorgebracht werden muss, wie wenn in einer Säule ein oder einige Plattenpaare verkehrt gelegt werden, so würde es scheinen können, als ob die beobachtete Schwächung des Stroms auf Rechnung dieses Umstandes allein und gar nicht auf Rechnung eines vermehrten Uebergangswiderstandes geschrieben werden müsse, wenn man nicht schon *im ersten Augenblicke* der Schliessung, wo die homogenen Zwischenplatten die genannte elektrische Polarität noch nicht angenommen haben, eine solche Schwächung in der That beobachtete. — Eine ganz befriedigende Beweiskraft für die Existenz eines solchen Uebergangswiderstandes besitzt jedoch diese Thatsache nicht.

2) Einen entscheidenden Beweis aber liefert folgende Thatsache. In Ketten von schlechter Leitungsflüssigkeit und nicht sehr grossen Platten, in welchen mithin der Leitungswiderstand in der Flüssigkeit sehr beträchtlich ist, beträgt der Leitungswiderstand des Schliessungsdrahts nur einen sehr geringen Theil von dem Gesamtwiderstand, weil dieser aus dem Widerstand in der Flüssigkeit und dem Widerstand des Schliessungsdrahts besteht. Gäbe es daher *blos* einen *eigenthümlichen Widerstand* der Flüssigkeit und *keinen Widerstand des Uebergangs*, so müsste, wenn man in solchen Ketten die Platten in den doppelten oder dreifachen Abstand von einander versetzte, auch die Kraft der Kette merklich auf die Hälfte oder den dritten Theil sinken, da, wie wir bald sehen werden, der eigenthümliche Widerstand der Flüssigkeit im geraden Verhältniss des Abstandes, in welchem die Metalplatten in der Flüssigkeit von einander stehen, zunimmt. Man findet aber bei vielen solchen Ketten, dass selbst eine viel stärkere Vergrösserung des Abstandes der Platten die Wirkung nur sehr wenig schwächt, so dass also sowohl der Leitungswiderstand des Drahts als

der eigenthümliche Widerstand der Flüssigkeit gegen einen dritten Widerstand verschwinden, der in der Kette vorhanden seyn muss, und nichts anders seyn kann, als der Widerstand des Uebergangs. Dieser letztere Widerstand kann sich nemlich in dem so eben angeführten Fall nicht ändern, und wenn er an sich sehr gross in Vergleich mit dem eigenthümlichen Widerstand der Flüssigkeit ist, so hängt der Gesamtwiderstand *hauptsächlich* von ihm ab, und es wird daher durch Vermehrung des eigenthümlichen Widerstandes die Kraft der Kette nicht merklich geschwächt werden können.

Diese Ergebnisse erhält man nicht blos in den späteren Wirkungsperioden der Kette, sondern auch dann, wenn man ihre Kraft *sogleich* nach ihrer Schliessung untersucht und wenn man Sorge getragen hat, die Platten vor jedem neuen Versuch frisch zu scheuern. Allerdings aber findet man, dass dieser Widerstand des Uebergangs vom Anfang des Geschlossenseyns der Kette immer mehr zunimmt, so dass er in späteren Perioden ein sehr grosses Vielfache seines anfänglichen Werthes betragen kann, und dass dann sowohl der eigenthümliche Widerstand der Flüssigkeit als des Schliessungsdrahts gegen ihn merklich verschwinden können, wenn dieses auch im Anfange der Schliessung nicht der Fall war. Im Anfange der Schliessung nemlich wird die Kraft einer Kette grösser seyn können, als die Kraft einer andern, wenn in der erstern die Elektromotorplatten weniger weit von einander entfernt sind als in der letzten, wenn daher der eigenthümliche Widerstand der Flüssigkeit in der ersten Kette geringer ist als in der letzten, indem der Strom einen kürzeren Weg durch die Flüssigkeit zu durchlaufen hat, im Uebrigen aber beide Ketten auf ganz gleiche Weise construirt sind; in spätern Perioden wird aber die Kraft des Stroms in beiden Ketten merklich gleich gefunden werden können, weil der Widerstand des Uebergangs, der in beiden Ketten

von Anfang an gleich gross ist, und in beiden gleichmässig wächst, allmählig so gross wird, dass die übrigen Widerstände gegen ihn verschwinden. Da der Widerstand des Uebergangs so schnell zunimmt, so wäre es denkbar, dass er im allerersten Moment der Schliessung noch gar nicht vorhanden wäre: aber schon in wenigen Sekunden ist er jedenfalls sehr merkbar.

Die Umstände, von welchen dieser Widerstand abhängt, sind folgende:

a) Er steht genau im umgekehrten Verhältniss der mit der Leitungsflüssigkeit in Berührung befindlichen Oberfläche der Elektromotorplatten;

b) Er ist in allen spätern Wirkungsperioden der Kette grösser;

c) Er ist geringer für das positive als für das negative Metall der Kette;

d) Er ist um so geringer, je kräftiger die Flüssigkeit chemisch auf die Platten einzuwirken vermag.

Der Gesamtleitungswiderstand der Kette ist mithin aus folgenden partiellen Widerständen zusammengesetzt:

1) *Dem Widerstand der metallischen Theile* der Kette, welcher direct proportional ist der Länge derselben, umgekehrt proportional ihrem auf die Richtung des Stroms senkrechten Querschnitt, und ausserdem noch abhängig von ihrer Materie und Temperatur.

2) *Dem eigenthümlichen Widerstand des flüssigen Leiters* in der Kette, welcher direct proportional ist dem Abstände der Elektromotorplatten von einander in der Flüssigkeit, umgekehrt proportional der mit der Flüssigkeit in Berührung befindlichen Oberfläche der Platten, wofern der Querschnitt der Flüssigkeit und jene Oberfläche in gleichen Graden wachsen.

3) *Dem Leitungswiderstande des Ueberganges*, welcher unabhängig ist von den Dimensionen der schliessenden Leiter,

aber in geradem Verhältniss der chemischen Einwirkung, welche die Elektromotorplatten erfahren, abzunehmen scheint, daher geringer wird durch stärkere Leitungsflüssigkeit, geringer ist im Anfang der Schliessung, wo die Platten die stärkste Einwirkung erfahren, geringer ist für die positiven Platten, die immer stärker von der Flüssigkeit angegriffen werden, als die negativen, endlich im geraden Verhältniss der mit der Flüssigkeit in Berührung befindlichen Oberfläche abnimmt, insofern die Summe der chemischen Einwirkung auf die Platten im Verhältniss dieser Oberfläche zunimmt.

Durch den ausserordentlich grossen Einfluss, den die Grösse der Oberfläche, in welcher die Flüssigkeit mit den Elektromotorplatten in Berührung kommt, auf die Stärke des Stroms hat, so wie durch die Thatsache, dass die chemische Einwirkung der Platten auf die Flüssigkeit eine wesentliche Bedingung des Leitungsvermögens in der Flüssigkeit ist, fanden sich mehrere Physiker bewogen, den eigentlichen Sitz der *Erregung* der Elektrizität in der Kette, nicht sowohl in der Berührung der Metalle unter einander, als vielmehr in ihrer Berührung mit der Flüssigkeit zu suchen. Man hat aus diesem Grunde den Theil der Elektromotorplatten, welcher mit der Flüssigkeit in Berührung kommt, die *erregende Oberfläche* genannt, und pflegt sich dieser kurzen Benennung auch dann zu bedienen, wenn man der so eben erwähnten Ansicht nicht huldigt.

Bei den Versuchen, welche man angestellt hat, um das Leitungsvermögen der Flüssigkeiten zu bestimmen, hat man die oben genannten beiden Arten des Widerstandes nicht von einander unterschieden; wir werden daher auch dieses Leitungsvermögen, *Leitungsvermögen in der Flüssigkeit* nennen, indem wir beide Arten von Widerstand zusammen nehmen. Da dieses Leitungsvermögen um so grösser ist, je grösser die chemische Einwirkung der Flüssigkeit auf die Metalle ist, so ist klar, dass es nicht möglich ist, die Flüssigkeiten

ihrem Leitungsvermögen nach in einer allgemeinen Reihenfolge aufzustellen, indem dieselbe Flüssigkeit bald schlechter bald besser zu leiten scheinen kann als eine andere, wenn sie einmal mit Metallen combinirt wird, die weniger, ein anderesmal mit Metallen, die mehr von ihr angegriffen werden, als von der andern Flüssigkeit. Als Belege hiefür, so wie dafür, dass die chemische Einwirkung der Platten auf die Flüssigkeit eine wesentliche Bedingung des Leitungsvermögens in der Flüssigkeit ist, dienen folgende Thatsachen:

1) Wird Zink in Berührung mit irgend einem andern Metall, das einemal durch destillirtes Wasser, das andere mal durch rauchendes Vitriolöl zur Kette geschlossen, so erhält man in beiden Fällen nur eine sehr geringe Ablenkung der Magnetnadel, weil weder Wasser noch rauchendes Vitriolöl die Metalle merkbar angreifen. Wird aber das Wasser und Vitriolöl zusammengemischt, und die Kette nun durch die so *verdünnte* Schwefelsäure geschlossen, so erfolgt eine sehr starke Ablenkung der Nadel, weil das Zink von verdünnter Schwefelsäure angegriffen und unter Entwicklung von Wasserstoffgas oxydirt wird. Wasser sowohl als Vitriolöl sind daher in Beziehung auf Zink, welches als Elektromotor in die Kette eingeht, sehr schlechte, wässrige Schwefelsäure dagegen ein sehr guter Leiter.

2) Concentrirte Salzsäure und Salpetersäure wirken für die Combinationen aller leicht oxydirbaren Metalle, selbst wenn sie sehr nahe in der elektrischen Reihenfolge bei einander stehen, wenn daher die elektromotorische Kraft gering ist, als sehr kräftige Leiter, dagegen wirken beide, jede einzeln für sich, sehr schwach, wenn man eine Combination von Gold und Platin darinn prüft, sofern diese beiden Metalle von jeder der genannten einzelnen Säuren nicht angegriffen werden. Mischt man aber Salzsäure und Salpetersäure zusammen, so dass Königswasser entsteht, welches vermöge seines Chlorgehalts beide Metalle angreift

und sich mit ihnen verbindet, so erfolgt eine lebhaftere Wirkung auf die Nadel.

3) Eine Combination von Silber und Gold durch Salzsäure geschlossen wirkt schwach, viel stärker aber, wenn sie durch Salpetersäure geschlossen wird, weil Salzsäure weder Gold noch Silber merkbar angreift, während Salpetersäure das eine dieser beiden Metalle wenigstens, das Silber, sehr leicht angreift. In anderen Fällen dagegen scheint die Salpetersäure nicht bedeutend stärker als die Salzsäure zu wirken, da nemlich, wo auch die Salzsäure die Metalle oder ein Metall leicht angreift.

4) Ein Metall, das von einem andern in der galvanischen Spannungsreihe weiter absteht, als von einem dritten, kann dennoch, mit dem ersteren combinirt, in einer Flüssigkeit schwächer wirken, als wenn es mit dem letzteren combinirt wird, wenn nemlich diese Flüssigkeit stärker auf das letztere Metall einwirkt als auf das erstere. — So wirkt eine Combination von Zink und Platin in Salmiakauflösung und andern Flüssigkeiten schwächer, als eine Combination von Zink und Kupfer, weil das Platin von den Flüssigkeiten im Allgemeinen viel weniger angegriffen wird als das Kupfer, ungeachtet Zink von Platin in der galvanischen Spannungsreihe viel weiter absteht, als von Kupfer.

5) Flüssigkeiten, welche gar keine chemische Einwirkung auf die Metalle äussern, wie z. B. Alkohol und Oele, unterbrechen die Strömung der Kette, wenn sie zur Schliessung derselben angewandt werden.

6) Auch dann, wenn bei anscheinend gänzlich mangelnder chemischer Einwirkung, dennoch eine Strömung, d. h. eine Ablenkung der Magnetnadel erfolgt, zeigen die Metalle, wenn sie sich eine Zeit lang in der geschlossenen Kette befunden haben, doch in mancher Beziehung so veränderte Eigenschaften, dass man auf eine, für das Auge nur nicht sichtbare, durch die Flüssigkeit hervorgebrachte Aen-

derung des Zustandes ihrer Oberfläche schliessen kann. So erhält man allerdings selbst durch Gold und Silber in Salzsäure, durch Gold und Platin in Salzsäure oder Salpetersäure, durch beliebige Metalle in Vitriolöl, eine Ablenkung der Nadel, die wenigstens bei Anwendung der sehr empfindlichen Vorrichtung Nobili's oft sehr bedeutend ist. Die Metalle erleiden in diesen Fällen gar keine sichtbaren Veränderungen. Dass sie aber doch verändert werden, wird später sich ergeben, wenn wir auf die merkwürdigen Erscheinungen der sogenannten *Ladung* zu sprechen kommen werden.

7) Zink und Eisen vermögen bei gewöhnlicher Temperatur nicht das Wasser zu zersetzen, sofern dieses zuvor ausgekocht ist und mithin von dem aus der atmosphärischen Luft aufgenommenen Sauerstoffgas nichts mehr enthält. Daher kann aus Zink und Kupfer mit luftfreiem Wasser keine wirksame Säule aufgebaut werden, wofern die atmosphärische Luft von derselben dadurch abgehalten wird, dass man sie in einen luftleeren oder in einen mit Wasserstoffgas oder Stickgas u. s. f. erfüllten Raum einschliesst. Wird aber in einem solchen Raum die Säule mit lufthaltigem Wasser aufgeschichtet, so zeigt sie sich so lange wirksam, bis der Sauerstoff der im Wasser enthaltenen Luft verzehrt ist; dann hört ihre Wirksamkeit auf und beginnt von Neuem wieder, wenn man atmosphärische Luft hinzutreten lässt. — Auch dann, wenn eine solche Säule mit lufthaltigem Wasser in einem mit atmosphärischer Luft gefüllten aber eingeschlossenen Raum aufgebaut wird, bemerkt man, dass ihre Wirksamkeit bald aufhört, und dass die Luft dann ihres ganzen Sauerstoffgehalts beraubt sich zeigt. — Man errichtet, um dieses zu zeigen, eine solche Säule auf einem mit Wasser umgebenen Untersatz und stürzt eine Glasglocke so über dieselbe um, dass die die Säule umgebende Luft durch Wasser gesperrt wird. In wenigen Augenblicken sieht man das Wasser im Innern der Glocke in die Höhe treten, nach einiger Zeit ist die Absorp-

tion beendigt, und die rückständige Luft zeigt keine Spur von Sauerstoff mehr. — Man sieht aus diesen Erscheinungen, dass die Luft zunächst ihren Sauerstoff an das Wasser abtritt, und dass ihn das Zink dem Wasser entzieht, und auf diese Weise durch Vermittlung des Wassers die Luft ihres Sauerstoffs beraubt wird.

Die *Temperatur* hat auf den Leitungswiderstand in der Flüssigkeit in der Art einen Einfluss, dass eine Erhöhung der Temperatur der Flüssigkeit den Leitungswiderstand vermindert, während umgekehrt Erhöhung der Temperatur der festen Leiter den Leitungswiderstand derselben vermehrt. Dieses rührt offenbar davon her, weil mit der Temperaturerhöhung die chemische Wirksamkeit der Flüssigkeiten im Allgemeinen zunimmt, daher man es zuträglich findet, die Papp- oder Tuch-Scheiben, die mit Flüssigkeit getränkt die feuchten Leiter der Säule darstellen, mit *wärmer* Flüssigkeit zu netzen. Je grösser übrigens das Leitungsvermögen in der Flüssigkeit schon an sich ist, desto weniger wird die Wirksamkeit der Kette durch Temperaturerhöhung der Flüssigkeit verhältnissmässig verstärkt.

Von den in Anwendung gebrachten Methoden, den Leitungswiderstand der Flüssigkeiten zu bestimmen, will ich hier nur einige andeuten.

1) Man bringt in die Kette einer Säule, die auf einen gleichförmigen Zustand der Wirksamkeit herabgekommen ist, einen Wasserzersetzungssapparat und zugleich eine Röhre ein, die successiv mit verschiedenen Flüssigkeiten gefüllt wird. Je mehr Wasser in der gleichen Zeit zersetzt wird, oder je kleiner die Zeit ist, welche erfordert wird, um die gleiche Menge von Gas durch Wasserzersetzung zu erhalten, desto geringer ist der Leitungswiderstand der in der Röhre eingeschlossenen und in den Kreis der Kette gebrachten Flüssigkeit.

Bei solchen Versuchen befand sich die Flüssigkeit in der

der Röhre zwischen Platindrähten, und da das Platin von keiner der dem Versuch unterworfenen Flüssigkeiten angegriffen wird, so würde man glauben können, dass die erhaltenen Resultate, insofern sie von einer chemischen Action unabhängig sind, absolute Gültigkeit besitzen, wenn nicht, wie schon erwähnt wurde, die Metalle auch in diesen Fällen eine, wenn gleich nicht sichtbare, Aenderung erlitten, und daher der Fall denkbar wäre, dass der Leitungswiderstand der Flüssigkeiten, wenn diese durch Vermittlung anderer Metalle in den Kreis der Kette gebracht würden, dennoch anders sich verhalten könnte, selbst dann, wenn diese anderen Metalle, wie z. B. Gold, ebenfalls keine sichtbare chemische Einwirkung von den Flüssigkeiten erleiden.

2) Man taucht zwei Platinplatten nacheinander in ein mit den Flüssigkeiten, deren Leitungswiderstand geprüft werden soll, gefülltes Gefäss und bringt diese Platten in den Kreis einer Säule, in der sich zugleich ein Multiplicator befindet. — Je grösser die Ablenkung der Nadel ist, desto geringer ist der Leitungswiderstand der Flüssigkeit.

De la Rive hat mittelst dieser letzteren Methode das Resultat erhalten, dass Salpetersäure zwischen Platin den geringsten Leitungswiderstand äussert, dann folgt Salzsäure, dann Schwefelsäure. Sehr verdünnte Salpetersäure bringt einen stärkeren Leitungswiderstand hervor, als concentrirte, dagegen Schwefelsäure, selbst sehr verdünnte, einen geringeren, als concentrirte. Nach den genannten Säuren folgen die Salzaufösungen, dann Kalilauge und Ammoniak-Flüssigkeit, die sich fast gleich verhalten.

Es ist übrigens kaum nöthig zu bemerken, dass die bei solchen Versuchen entwickelten Gasmengen oder Ablenkungsgrössen der Nadel für kein wirkliches *Maass* des Leitungswiderstandes der Flüssigkeiten zu nehmen seyen, denn in diesem Fall müsste die in die Kette gebrachte Flüssig-

keit, deren Leitungswiderstand untersucht wird, den Gesamtwiderstand der Kette ausmachen, von dem ihr eigener Widerstand doch in der That nur einen kleinen Theil ausmacht; es folgt hieraus, dass die Differenzen zwischen dem Leitungsvermögen jener Flüssigkeiten wirklich viel grösser sind, als die durch die erwähnten Versuche gefundenen Zahlenwerthe sie ausdrücken. Man sieht dieses leicht an der ausserordentlichen Zunahme der Wirksamkeit einer Kette, deren Gesamtwiderstand gering ist (wie namentlich bei einer einfachen Kette), wenn man zuerst ihre Kraft untersucht, nachdem man sie durch destillirtes Wasser geschlossen hat, und hierauf, nachdem man dem Wasser einige Tropfen einer Säure oder ein wenig Salz zugesetzt hat.

Dass das Leitungsvermögen der Metalle ohne alle Vergleichung grösser sey als das der Flüssigkeiten, ist schon erwähnt worden. Cavendish gibt an, dass Eisendraht 400 Millionmal besser als destillirtes Wasser leite, und Pfaff fand, dass eine zwischen vergoldeten Messingplatten befindliche concentrirte Salmiakauflösung, die doch zu den besten flüssigen Leitern gehört, einen Querschnitt von 6 Quadratzoll haben musste, um, anstatt eines Eisendrahts von $\frac{1}{41236}$ Quadratzoll in die Kette substituirt (bei gleichen Längendimensionen), dieselbe Ablenkung der Magnetnadel hervorzurufen. Da, bei gleicher Länge, sich das Leitungsvermögen der Körper umgekehrt wie die Grösse ihres Querschnitts verhält, so würde hieraus folgen, dass das Leitungsvermögen des Eisens sich zu dem der Salmiakauflösung $= 6 : \frac{1}{41236} = 247416 : 1$ verhält, mithin ersteres 247416 mal grösser als letzteres ist.

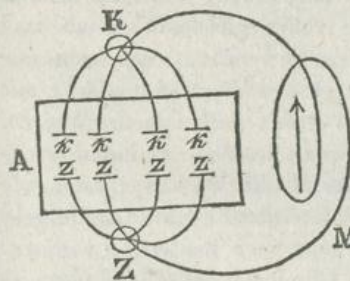
Wir haben S. 765. die Umstände kennen gelernt, von welchen sowohl der eigenthümliche Widerstand der Flüssigkeit als der Widerstand des Uebergangs abhängt. Es muss nun noch gezeigt werden, wie eine Kette eingerichtet

werden muss, wenn der Querschnitt der Flüssigkeit in gleichem Grade mit der sogenannten erregenden Oberfläche wachsen soll, in welchem Fall mithin auch der eigenthümliche Widerstand der Flüssigkeit und der Widerstand des Uebergangs gleichzeitig abnehmen müssen; wie dagegen eine Kette beschaffen seyn muss, wenn *blös* die erregende Oberfläche vergrößert werden soll, während die Dimension der Flüssigkeit ungeändert bleibt.

Um der zuerst genannten Forderung zu genügen, gibt man der Kette folgende Einrichtung.

Man setzt die Platten in einen Trog ein, dessen Querschnitt gerade von denselben ausgefüllt wird. Giesst man nun allmählig Flüssigkeit in den Trog, so ist es klar, dass die erregende Oberfläche und der Querschnitt der Flüssigkeit in gleichem Verhältniss wachsen müssen.

Der zweiten Forderung wird z. B. durch folgende Einrichtung der Kette entsprochen.



In einem mit Oelfirniss ausgegossenen Troge von Eichenholz sind in dem Boden, oder in Leisten, die auf dem Boden befestigt werden, in genau abgemessenen Entfernungen enge Einschnitte angebracht, so dass Platten, die in dieselben

eingesetzt werden, aufrecht stehen. In diese Einschnitte nun werden auf einer Seite eine gewisse Anzahl Zinkplatten z, z, z, z, ihnen gegenüber eine eben so grosse Anzahl Kupferplatten k, k, k, k, eingesetzt, und sowohl die Zink- als die Kupfer-Platten zu Einer erregenden Oberfläche dadurch vereinigt, dass man Drähte von ihnen aus in die mit Quecksilber gefüllten Gefässe Z und K (oder statt eines Gefässes Z und eines Gefässes K, in mehrere, die durch Drähte mit einander verbunden sind) leitet, in

50..

welche zugleich die Enddrähte des Multipliers M tauchen. Durch Einsenken und Herausziehen der einzelnen Drähte aus den Quecksilbergefässen kann man dann eine beliebige Anzahl Platten in die erregende Oberfläche aufnehmen oder aus ihr weglassen. Die Drähte müssen kurz und dick seyn, damit ihr Widerstand gegen den Widerstand des Multiplicatordrahts vernachlässigt werden kann.

In Beziehung auf die Wirkungsverstärkung durch die erregende Oberfläche ist Folgendes zu berücksichtigen.

1) Diese Verstärkung beruht einzig und allein auf Vergrößerung der mit der Flüssigkeit in Berührung kommenden Fläche; daher wirkt das grösste Plattenpaar dem kleinsten *ganz gleich*, wenn beide (bei gleicher Breite) zu gleicher Tiefe in dieselbe Flüssigkeit eingetaucht werden; daher wird man auch durch Ansatz metallischer Platten an die Erregerplatten *ausserhalb* der Flüssigkeit ihre Wirkung weder merklich verstärken noch schwächen; daher ist es auch bei dem Aufbau einer Säule völlig gleichgültig, ob man grosse oder kleine Platten dazu anwendet, *wenn man nur den grossen Platten keine grössere Berührungsfläche mit den feuchten Zwischenleitern geben will, als den kleinen*. Je inniger übrigens die Berührung der Platten mit den feuchten Scheiben ist, desto grösser ist die Wirkung; denn jede trocken bleibende oder nicht hinreichend genässte Stelle geht für die erregende Oberfläche ganz oder theilweise verloren. Daher befördert ein mässiger Druck auf die Säule, wenn er nur nicht so stark ist, dass er die Flüssigkeit zum Auslaufen und Herabfliessen bringt, ihre Wirkung, wovon man sich sehr leicht mittelst des Multipliers überzeugen kann.

2) Diese Verstärkung der Wirkung durch Vergrößerung der erregenden Oberfläche wird *nicht* erhalten, wenn man eine Kupfer- oder Zink-Platte (wir wollen annehmen, es sey eine Kupferplatte) in ein gesondertes Gefäss voll Flüssigkeit taucht, und sie dann metallisch mit der entspre-

chenden (Kupfer) Platte einer Kette verbindet, die sich in einem *andern* Gefäss angeordnet findet; es ist dann gerade so, als wenn man die Platte schlechthin in der Luft angefügt hatte; diese Verstärkung tritt aber ein, wenn man in dem ersteren, gesonderten Gefäss neben die Kupferplatte eine Zinkplatte eintaucht und auch diese mit einer Zinkplatte in dem andern Gefäss verbindet. Jedes Gefäss für sich enthält dann eine Kette, die aber durch die verbindenden Drähte zu einer einzigen verbunden ist.

3) Man findet, dass es für die Wirkung vollkommen gleichgültig ist, ob man dieselbe Grösse der erregenden Oberfläche in Einer Zelle anwendet, oder sie in zwei verschiedene Zellen vertheilt, (indem man einmal ein einziges Plattenpaar in einer *ganz* gefüllten Zelle, ein anderesmal zwei metallisch verbundene Plattenpaare in zwei dergleichen *halb* gefüllten Zeilen anwendet. Resultate, die an Ketten gefunden werden, welche auf letztere Art zusammengesetzt sind, lassen sich daher auf einfache Plattenpaare, von gleicher erregender Oberfläche, als die Summe jener beträgt, übertragen.

Diese Wirkungsverstärkung, welche die Säule durch Vergrößerung der erregenden Oberfläche erfährt, scheint bloß darauf zu beruhen, dass der Leitungswiderstand vermindert wird, indem der Strom einen leichteren Weg durch eine grosse als durch eine kleine Berührungsfläche des Metalls mit der Flüssigkeit findet.

Ich habe schon oben (S. 766.) die gegentheilige Ansicht angeführt, nach welcher die Flüssigkeiten nicht durch ihren verschieden grossen Leitungswiderstand einen Einfluss auf die Stärke des Stroms ausüben, sondern durch ihre Berührung mit den Metallen die El. selbst erregen sollen. Es ist hierüber schon lange ein interessanter Streit geführt worden, und die zuletzt erwähnte Ansicht hat noch in neuester Zeit an De la Rive einen gewichtigen Verfechter gefunden. Ich werde diesen Streit später ausführlicher erör-

tern und führe hier nur einen Versuch von Fechner an, der einen entscheidenden Beweis gegen die Richtigkeit der so eben angeführten Ansicht zu liefern scheint. Wenn man in einem mit Wasser gefüllten Trogapparat eine paare Anzahl (durchaus homogener) Zink - Kupferplattenpaare zu einer Kette so anordnet, dass die eine Hälfte der Elemente einen entgegengesetzten Strom hervorzubringen strebt, als die andere, so ist die Wirkung dieser Kette Null, weil sich ihre gleichen und entgegengesetzten Ströme wechselseitig compensiren. Diese Wirkung ist aber auch dann noch Null, wenn man die erregende Oberfläche der Elemente in den Zellen einer Seite beliebig grösser macht, als bei den entgegengesetzt disponirten, indem man die ersteren Zellen viel höher mit Wasser anfüllt; ja die Wirkung ist, wenigstens im ersten Augenblicke, selbst dann noch Null, wenn man in die Zellen, worinn die grösseren erregenden Oberflächen enthalten sind, eine beliebige Menge Salzsäure hinzufügt. In letzterem Falle besteht das Gleichgewicht zwar nur im ersten Augenblick, denn allmählig tritt eine Ablenkung der Magnethadel ein, aber, was wohl zu bemerken ist, diese Ablenkung zeigt ein wachsendes Uebergewicht gerade derjenigen Paare an, welche in den Zellen mit unverändert schwach gebliebener Flüssigkeit sich befinden, und die kleinere erregende Oberfläche besitzen; kurz der Effect ist so beschaffen, als wenn die Säule blos aus diesen letzteren Plattenpaaren construirt, und die andern entgegengesetzt angeordneten Plattenpaare von grösserer erregender Oberfläche mit einer besseren leitenden Flüssigkeit in Berührung, gar nicht vorhanden wären. Dieser Erfolg erklärt sich nach der Contactstheorie sehr leicht. Die Salzsäure wirkt blos durch Verminderung des Leitungswiderstandes; *diese Verminderung kommt aber der Elektricität der Plattenpaare in den Zellen ohne Säure eben so gut auf ihrem Kreislauf durch die ganze Kette zu statten, als der Elektricität der*

Plattenpaare, die sich unmittelbar in der sauren Flüssigkeit befinden. Dagegen greift die Salzsäure die letzteren Platten allmählig an, vermindert so ihren elektromotorischen Gegensatz und gibt gerade dadurch denjenigen Platten das Uebergewicht, welche in der Flüssigkeit sich befinden, die eine ganz schwache chemische Einwirkung auf sie ausübt.

Die *Quantität* der erzeugten El. ist daher zunächst weder von der Grösse der erregenden Oberfläche noch von der Beschaffenheit der Leitungsflüssigkeit abhängig: eine grössere erregende Oberfläche und eine bessere Leitungsflüssigkeit bewirken blos, dass sich die erzeugte El. schneller bewegt, dass also allerdings, insofern augenblicklich wieder neue El. erzeugt wird, in einer gegebenen Zeit mehr El. durch einen gegebenen Raum hindurch sich bewegt. In dem so eben erwähnten Versuch kann aber diese vermehrte Schnelligkeit der Bewegung der El. keinen Einfluss auf das Resultat haben, weil sie beiden entgegengesetzten Strömen auf gleiche Weise zu gut kommt, und der Erfolg hängt daher allein von der durch die Säure bewirkten Verminderung der elektromotorischen Kraft ab, welche die in die saure Flüssigkeit getauchten Plattenpaare erfahren.

Da nun also die Wirkungsverstärkung durch die erregende Oberfläche blos von Verminderung des Leitungswiderstandes abhängig ist, so werden sich (bei Voraussetzung solcher Ketten, in denen der Querschnitt der Flüssigkeit in gleichem Grade mit der erregenden Oberfläche wächst, mithin der eigenthümliche Widerstand der Flüssigkeit und der Widerstand des Uebergangs gleichzeitig abnehmen) mit Rücksicht auf die oben S. 738. erörterte Formel, welche die Kraft der Säule repräsentirt, folgende Bestimmungen für die erregende Oberfläche ergeben:

1) Die Kraft des Stroms nimmt im Allgemeinen in einem geringeren Verhältniss, als die erregende Oberfläche zu, in merklich gleichem Verhältniss jedoch dann, wenn der Wi-

derstand der festen Leiter gegen den Widerstand in der Flüssigkeit verschwindet, wenn also der letztere Widerstand nahe den Totalwiderstand der Kette repräsentirt. — Dieses ist bei vielplattigen Säulen der Fall, welche durch *nicht gar zu lange metallische Leiter* geschlossen werden; es ist aber nicht mehr der Fall, wenn solche Säulen durch schlechtere Leiter, z. B. durch Flüssigkeiten oder den menschlichen Körper geschlossen werden.

2) Je weiter man die Vergrößerung der erregenden Oberfläche treibt, desto geringer wird verhältnissmässig die entsprechende Zunahme von Kraft, und zuletzt kommt man auf eine Grenze, über welche hinaus weitere Vergrößerung der erregenden Oberfläche nichts *Merkliches* mehr zur Wirkungsverstärkung beiträgt. — Die Wirkung einer Säule von einer gegebenen Anzahl Plattenpaare, deren, von der *Grösse* dieser Plattenpaare unabhängige, elektromotorische Kraft mithin constant ist, wird zwar mit Vergrößerung der erregenden Oberfläche beständig zunehmen; wenn aber dadurch der Widerstand in der Flüssigkeit einmal so weit vermindert ist, dass er gegen den Widerstand des festen Leiters nahe verschwindet, so wird eine weitere Vergrößerung der erregenden Oberfläche keine durch unsere Beobachtungsmittel erkennbare Verstärkung der Kraft mehr hervorbringen können.

3) Das so erreichbare Maximum der Wirkung wird um so früher erreicht werden, je geringer der Leitungswiderstand in der Flüssigkeit im Verhältniss zum Leitungswiderstand der festen Leiter ist, und um so später, je mehr das umgekehrte Verhältniss statt findet. Die *Grösse* dieses Maximums ist unabhängig von der Stärke der Leitungsflüssigkeit, ist aber um so geringer, je grösser der Leitungswiderstand des Drahts ist. — Je geringer nemlich der Leitungswiderstand in der Flüssigkeit *an sich* im Verhältniss zu dem der festen Leiter ist, um so früher wird er mit Vergrößerung

der erregenden Oberfläche gegen den letzteren verschwinden, d. h. das Maximum der Wirkung erreicht werden und umgekehrt. Die Stärke der Leitungsflüssigkeit hat auf die Grösse des Maximums keinen Einfluss; eine bessere Leitungsflüssigkeit bewirkt blos, dass der Leitungswiderstand in der Flüssigkeit gegen den des festen Leiters *früher*, d. h. bei geringerer Vergrösserung der erregenden Oberfläche, verschwindet. Dagegen ist die Grösse des Maximums um so geringer, je grösser der Leitungswiderstand des Drahts ist, denn dieses Maximum würde dann erreicht, wenn der Leitungswiderstand in der Flüssigkeit = 0, mithin die Kraft der Kette der elektromotorischen Kraft dividirt durch den Leitungswiderstand des Drahts gleich würde.

Ausserdem kommen hier noch einige später zu erörternde Umstände in Betracht, die sich auf die Perioden der Wirksamkeit der Kette und die relativen Dimensionen der negativen und positiven Platten beziehen.

In dieser letzteren Beziehung ist es eine sehr merkwürdige Thatsache, dass die Wirkung der Kette unverhältnissmässig schneller abnimmt, wenn man eine grosse positive Platte einer kleinen negativen entgegensetzt, als im umgekehrten Fall. Dieses Uebergewicht der Wirkung, welches die Vergrösserung der negativen vor der der positiven Fläche voraus hat, ist übrigens nur eine Erscheinung der späteren Perioden der Ketten, indem für die erste Zeit nach der Schliessung, die Wirkung *fast* die gleiche ist, man mag z. B. eine Zinkplatte einer 10mal grösseren Kupferplatte, oder eine 10mal grössere Zinkplatte als zuvor, einer Kupferplatte entgegensetzen. Der Nutzen einer, im Vergleich mit der positiven, viel grösseren negativen Platte scheint darin begründet zu seyn, dass der Leitungswiderstand des Uebergangs auf dem negativen Metall viel schneller zunimmt, als auf dem positiven, während er in dem ersten Augenblick der Schliessung sich für beide gleich zu verhalten scheint.

Dieser Leitungswiderstand nun wird durch Vergrößerung der negativen erregenden Oberfläche geschwächt und somit die Wirkung verstärkt. — Bei der Construction voltascher Ketten wird häufig auf diesen Umstand Rücksicht genommen, indem man einer jeden der beiden Flächen einer Zinkplatte eine Kupferplatte gegenüber stellt.

Ladungs-Erscheinungen.

Eine andere gleichfalls höchst interessante Thatsache, welche einen Einfluss auf die Wirksamkeit der Säule in den verschiedenen Perioden vom Augenblick der Schliessung an ausübt, ist diejenige, welche man mit dem Namen der *Ladung* bezeichnet. Sie ist folgende. Wenn ein Metall eine Zeit lang als negatives Glied in einer geschlossenen einfachen oder zusammengesetzten Kette sich befunden hat, so zeigt es nach Wiedereröffnung der Kette ein verändertes elektromotorisches Verhältniss; es wird sich nemlich jetzt, gegen ein anderes ihm vorher gleichartiges Metall geprüft, mit welchem es vorher keine El. zu erkennen gab, deutlich *positiv* verhalten.

Man hatte früher angenommen, diese Erscheinung rühre davon her, dass das Metall einen Theil der El., von welcher es in der Kette durchströmt wurde, hartnäckig zurückhalte, und bezeichnete dieses Phänomen eben desswegen mit dem Namen der *Ladung*. Die Unrichtigkeit dieser Annahme ergibt sich jedoch einfach daraus, dass ein solches Metall nie Zeichen freier El. am Elektroskop zu erkennen gibt, und dass sich der Einfluss der Ladung blos durch die Aenderung des elektromotorischen Verhältnisses nachweisen lässt.

Man kann die Erscheinung der Ladung sehr leicht auf folgende Art nachweisen. Man schliesse eine Zinkplatte und Kupferplatte, die in Säure- oder Salz- haltiges Wasser eingetaucht werden, durch den Multiplicator zur Kette. Nach einigen Minuten ziehe man die Zinkplatte heraus und

substituiren ihr eine, der ersten Kupferplatte homogene, Kupferplatte, so wird man jetzt einen ziemlich starken Strom von einer solchen Beschaffenheit erhalten, dass sich das zuerst eingetauchte Kupfer als positiv gegen das frische verhält. Der Strom wird jedoch allmählig an Stärke abnehmen und nach einiger Zeit ganz verschwinden. — Man könnte auch die *Kupferscheibe* heraus nehmen, abtrocknen und gegen eine frische Kupferplatte in einer andern Flüssigkeit prüfen: da jedoch die Berührung mit der Luft den positiven Ladungszustand der Metalle zu zerstören strebt, so ist die vorhin genannte Methode vorzuziehen. —

Man sollte erwarten, dass, während das negative Glied der Kette eine positive Ladung annimmt, das positive Glied derselben umgekehrt eine negative Ladung annehmen werde. Dieses ist jedoch entweder gar nicht oder jedenfalls nur in einem geringen Grade der Fall, selbst wenn die Kette sehr lange Zeit hindurch geschlossen blieb. Wenn auch die ganze Oberfläche des positiven Metalls, Zink oder Zinn, unter dem Einfluss der Kette geschwärzt wird, so tritt doch keine merkbare Ladung ein, während eine sehr starke Ladung des negativen Metalls, namentlich bei den edlen Metallen, oft von keiner für das Auge sichtbaren Veränderung der Oberfläche begleitet ist. — Die positive Ladung eines Metalls lässt sich wieder aufheben, wenn man es zum positiven Glied einer Kette macht, wenn man z. B. das durch Schliessung mit Zink positiver gewordene Kupfer mit Graphit oder Platin (die negativer als Kupfer sind) zur Kette schliesst. Auch durch Erhitzung oder durch längeres Aussetzen an die Luft verliert sich die Ladung wieder, soll sich dagegen erhalten, wenn man das Metall im Verschluss aufbewahrt.

Ob der Mangel an Ladung des positiven Metalls darinn seinen Grund habe, dass, dem Wesen der Kette zufolge, eine negative Ladung überhaupt schwerer erfolgt, als eine

positive, oder ob die negativen Metalle der galvanischen Spannungsreihe überhaupt geschickter sind, eine Ladung, positive oder negative, anzunehmen, eine positive Ladung aber desswegen leichter annehmen als eine negative, weil man durch ihre Anwendung als negative Glieder überhaupt wirksamere Säulen construiren kann, als wenn man sie mit noch negativeren Substanzen verbindet, ist noch nicht mit Bestimmtheit entschieden, letzteres jedoch wahrscheinlicher.

Der Ladungszustand der festen Leiter lässt sich auch auf die Weise hervorbringen, dass man zwei Drähte oder Streifen von demselben festen Leiter (Metalle, Kohle, Graubraunstein-erz) in eine durch den Strom zersetzbare Flüssigkeit (z. B. in eine mit Wasser gefüllte Röhre) taucht, und nun durch die andern Enden derselben die beiden Pole einer Säule schliesst. Nimmt man diese Drähte oder Streifen nach einiger Zeit aus der Flüssigkeit heraus, während man zugleich ihre Verbindung mit den Polen der Säule aufhebt, so werden sie, wenn man sie nun selbst durch einen Multiplicator und eine Flüssigkeit zur Kette schliesst, einen Strom hervorbringen, und derjenige Draht, welcher mit dem negativen Pol in Verbindung gestanden hatte, wird sich positiv gegen den andern verhalten, der mit dem positiven Pol in Verbindung war. — Auch hier geht die Ladung von selbst wieder mit der Zeit verloren, und zwar um so früher, je schwächer sie war. —

Um das Maximum der Ladung zu erhalten, wird eine gewisse Zeit erfordert, auch ist dieses Maximum unter verschiedenen Umständen verschieden und ist namentlich grösser, je lebhafter der chemische Process in der Gaszersetzungs-röhre ist. So bringt blosses Wasser, in welches man die Drähte leitet, keine merkliche Ladung hervor, Kochsalzauf-lösung schon eine merkliche und Salmiakauflösung eine noch stärkere. Je stärker ferner der Strom und ein je besserer Leiter die Flüssigkeit in der Röhre ist, eine um so kürzere

Zeit wird erfordert, das Maximum der Ladung hervorzu-
bringen. Dieses Maximum der Ladung nimmt dann all-
mählig mit Abnahme der Wirksamkeit der Säule wieder ab,
auch wenn die Drähte mit der Säule in Verbindung blei-
ben; bei einem kräftigen Strom sind schon 6—8 Minuten
zur Hervorbringung des Maximums der Ladung hinreichend;
bei geschwächter Wirksamkeit der Säule wird eine halbe
bis ganze Stunde erfordert. Reiben oder Waschen der ge-
ladenen Drähte hebt die Ladung nicht auf, sondern vermin-
dert sie bloß bis auf einen gewissen Grad.

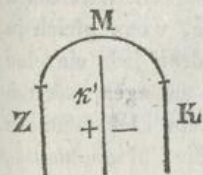
Pfaff fand die festen Leiter ganz in demselben Ver-
hältniss geeigneter zur Annahme der Ladung, als sie dem
negativen Ende der galvanischen Spannungsreihe näher stan-
den, und die angenommene Ladung verlor sich auch in dem-
selben Verhältniss um so schneller, je mehr die Leiter von
diesem negativen Ende entfernt waren, so dass z. B. Zink,
welches überhaupt eine sehr schwache Ladung annahm,
dieselbe fast augenblicklich wieder verlor. Bei diesen Ver-
suchen wurde jedoch nicht untersucht, ob nicht auch der
mit dem positiven Pol in Verbindung stehende Draht eine
eben so starke negative Ladung annahm, wie der negative
Draht eine positive, ob also nicht ersterer auch mit einem
frischen Draht geprüft, sich eben so stark negativ verhielt,
wie sich letzterer gegen einen solchen frischen Draht positiv
verhält.

Die Ursache der Ladungserscheinungen ist zur Zeit noch
unbekannt. Man vermuthete, die Metalle, welche sich
laden, verbinden sich mit einer kleinen Menge eines durch
die Zersetzung der Flüssigkeit entstandenen Körpers; so
dass sich also die negativen Elektromotorplatten oder die mit
dem negativen Pol in Verbindung stehenden Drähte mit ei-
nem elektropositiven Körper, namentlich dem Wasserstoff
verbinden würden. Es liesse sich wohl denken, dass
eine solche Verbindung des Metalls mit Wasserstoff keine

sichtliche Veränderung seiner Oberfläche hervorbrächte, dass aber dennoch eine auch sehr kleine Menge des mit dem Metall sich verbindenden Körpers das elektromotorische Verhältniss des Metalls bedeutend ändern könnte. Das Verschwinden der Ladung an der Luft u. s. f. würde sich durch Zersetzung der nur unter dem Einfluss des Stroms möglich gemachten Verbindung mittelst einer desoxydirenden Wirkung der Luft u. s. f. erklären. — Der Umstand jedoch, dass gerade die positiven Metalle, welche stärker als die negativen von Flüssigkeiten angegriffen werden, weit weniger geneigt sind einen Ladungszustand anzunehmen, als die negativen, widerspricht dieser Erklärungsweise. Zwar könnte man vermuthen, die Ladung sey hauptsächlich durch die Verbindung der Metalle mit einem positiven Körper, namentlich mit Wasserstoff bedingt: aber dann würde sich ein negatives Metall, welches mit dem positiven Pol einer Säule in Verbindung gesetzt wird, nicht laden können, während es sich doch aller Wahrscheinlichkeit nach eben so stark negativ ladet, als der mit dem negativen Pol verbundene Draht positiv geladen wird. Auch will man beobachtet haben, dass nicht blos die innerhalb der Flüssigkeit befindlichen Theile der Drähte, sondern selbst die ausserhalb derselben hervorragenden, welche mit der Flüssigkeit gar nicht in Berührung kommen, Zeichen von Ladung, wenn gleich einer viel schwächeren, darbieten, als die mit der Flüssigkeit in Berührung gewesenen. Auch dieser Umstand ist der so eben angeführten Erklärung der Ladung ungünstig.

Mehrere haben daher die Ursache der Ladung in einer Veränderung der Molecularanordnung in den geladenen Metallen gesucht, eine Ansicht, die weder bewiesen noch widerlegt ist. Doch sieht man, wenn die Ladung von einer chemischen Aenderung unabhängig gemacht wird, nicht ein, warum sie vorzugsweise nur in Berührung mit der Flüssigkeit erscheint.

Die Erscheinungen der Ladung zeigen sich nicht blos an den Elektromotoren selbst und an den Polardrähten der Säulen, sondern auch an homogenen Metallen, die man ir-



gendwo in den flüssigen Leiter einer Kette einschleibt. Schiebt man z. B. in die Flüssigkeit einer einfachen Zinkkupferkette, die durch den Draht M geschlossen ist, eine Kupferplatte K' ein, so nimmt ihre der Kupferplatte des Elek-

tromotors zugekehrte Fläche eine negative und die der Zinkplatte zugekehrte eine positive Ladung an. Ebenso, wenn man eine Kupferplatte zwischen zwei feuchte Pappscheiben einer zusammengesetzten geschlossenen Zinkkupferkette einschleibt, so nimmt diejenige Fläche der Platte, welche der Kupferplatte des nächsten Elektromotorpaars zugekehrt ist, eine negative, und die andere, der Zinkplatte des nächsten Elektromotorpaars zugekehrte eine positive Ladung an. Wenn z. B. das Zinkende einer vertikalen Säule auf dem Boden ruht, und die Säule in folgender Ordnung aufgebaut ist: Zink, Kupfer, feuchter Leiter; Zink, Kupfer, feuchter Leiter; Kupferplatte; feuchter Leiter; Zink, Kupfer, feuchter Leiter u. s. f., so nimmt die *untere* Fläche der eingeschlossenen Kupferplatte eine negative, die *obere* eine positive Ladung an. Wenn man daher die Pole einer solchen zusammengesetzten Kette durch zwei feuchte Pappscheiben, zwischen welche eine homogene Kupferplatte eingeschoben ist, schließt, so wird die dem Zinkpol zugekehrte Fläche der Kupferplatte eine positive, die dem Kupferpol zugekehrte eine negative Ladung annehmen. Man kann auf solche Weise, wenn man eine Säule als Kette zur Bewirkung der Ladung anwendet, auch mehrere homogene Zwischenplatten auf einmal laden, indem man sie abwechselnd mit feuchten Scheiben schichtet, und diese, aus Abwechslungen blos Eines Metalls und Einer Flüssigkeit bestehende Säule in den Kreis

der wirksamen Säule aus heterogenen Metallen bringt, d. h. sie mit deren Polen in Verbindung setzt. Nimmt man, nachdem die Schliessung einige Zeit gedauert hat, diese secundäre Säule aus dem Kreise der ursprünglich wirksamen Säule heraus, so stellt sie nun selbst eine, wenn gleich in schwächerem Grade wirksame Säule dar, denn jede einzelne homogene Platte derselben ist vermöge der entgegengesetzten Ladung ihrer entgegengesetzten Flächen ein Elektromotor: sie wirkt auf das Elektroskop und die Magnetnadel, zersetzt Wasser, ertheilt Schläge; ihre Wirkung aber nimmt allmählig ab und verschwindet von selbst, wie die Ladungsphänomene überhaupt; will man sie wieder herstellen, so muss sie von Neuem in den Kreis einer wirksamen Säule gebracht werden. Eine solche aus blos Einem Metall und Einer Flüssigkeit gebildete, durch Ladung wirksam gewordene Säule hat man *secundäre Säule* oder *Ladungssäule* genannt. — Dass eine solche Ladungssäule die Kraft der ursprünglichen Säule in dem Maasse, als sie sich geladen hat und als die Anzahl der Zwischenplatten im Verhältniss zur Anzahl der Platten in der ursprünglichen Säule grösser ist, schwächen müsse, folgt schon nothwendig daraus, dass die Platten der Ladungssäule wirkliche Elektromotoren darstellen, die den Elektromotoren der ursprünglichen Säule entgegengesetzt angeordnet sind, mithin einen analogen Effect auf die Kraft der Säule ausüben müssen, wie wenn in dieser Plattenpaare verkehrt aufgeschichtet werden. Die Schwächung der Kraft der ursprünglichen Säule rührt allerdings nicht allein von der erlangten Ladung der Ladungssäule, sondern auch von dem vermehrten Widerstand des Uebergangs her, der durch die in die Kette gebrachten Zwischenplatten hervorgebracht wird. Dass jedoch dieser Widerstand seinerseits auch nicht allein die Schwächung der Kraft der ursprünglichen Säule bewirke, wird noch weiter auf das Bestimmteste dadurch bewiesen, dass die Wirk-

sam-

samkeit zunimmt, wenn man die Pole der secundären Säule, nachdem sie eine Zeitlang im Kreise der ursprünglichen Säule gewesen sind, in verwechselte Verbindung mit den Polen der letzteren bringt, so dass dann der Strom der secundären Säule und der ursprünglichen Säule nach derselben Richtung laufen, und dass im Anfang der Wirksamkeit die Schwächung einer Zinkkupferkette durch homogene Zwischenplatten ganz in gleichem Grade erfolgt, diese müßen von Kupfer oder von Zink seyn, in späteren Wirkungsperioden der Kette aber die Schwächung durch Zink kaum merklich, dagegen um so stärker ist, je weiter das Metall der Zwischenplatten nach dem negativen Ende der galvanischen Spannungsreihe zu liegt, je fähiger es mithin zur Annahme einer Ladung ist.

Wirkungsverstärkung des Stroms durch Combinirung der Plattenpaare zu einer zusammengesetzten Kette (Säule).

Es wurde oben (S. 718.) angegeben, dass die Wirkungsverstärkung durch Combinirung mehrerer einfachen Plattenpaare zu einer Säule auf der Zusammensetzung der partiellen Ströme, welche jedes einzelne Plattenpaar für sich hervorbringen würde, zu einem gemeinsamen, nach derselben Richtung fortlaufenden Strom beruhe, dass man aber nicht im Voraus behaupten könne, die Verstärkung des Stroms werde mit der Anzahl der einzelnen partiellen Ströme in gleichem Verhältniss wachsen, weil möglicherweise der verlängerte Weg, den der Strom jedes einzelnen Plattenpaars durch den Zusatz der anderen Plattenpaare zu durchlaufen erhält, die Wirkung desselben schwächen könnte. In der That werden wir sowohl durch die Theorie als durch die Erfahrung auf das dem ersten Anschein nach sehr paradoxe Resultat geführt, dass eine *durch sich selbst geschlossene Säule keinen stärkern Strom hervorbringt, als ein ein-*

zelnes Plattenpaar derselben, dass also eine nach dem Schema des Becherapparats angeordnete Säule (vergl. S. 717.), die wirklich durch sich selbst geschlossen ist, keinen stärkeren Strom hervorbringt, als ein einfaches Plattenpaar derselben. Dieses Resultat ergibt sich als unmittelbare Folge aus dem oben erörterten Grundgesetz, von welchem die Wirksamkeit des Stroms abhängt. Dieses Grundgesetz heisst: *Die Kraft der geschlossenen Kette ist gleich der Summe der elektromotorischen Kräfte dividirt durch die Summe der Leitungswiderstände.* Nun wird aber in einer durch sich selbst geschlossenen Kette die elektromotorische Kraft eines einzelnen Plattenpaars in demselben Verhältniss vervielfacht, wie der Widerstand in diesem Paare, weil der vom Strom jedes einzelnen Plattenpaars und mithin vom Gesamtstrom zu durchlaufende Weg ganz in demselben Verhältniss zunimmt, wie die Zahl der Plattenpaare oder wie die dieser Zahl entsprechend wachsende Summe der elektromotorischen Kräfte; Zähler und Nenner multipliciren sich daher durch die gleiche Zahl, und die Kraft eines einzelnen Plattenpaars ist mithin eben so gross, als die Kraft der ganzen Säule.

Eine Säule wird jedoch nie auf diese Weise, d. h. durch sich selbst geschlossen, angewendet, sondern man schiebt immer irgendwo einen Leiter ein, d. h. man erhöht den Widerstand eines Elements über den Widerstand der andern Elemente, und dann ist auch der Fall ein ganz anderer: mit der Anzahl der Elemente der Säule wird nemlich jetzt der Gesamtleitungswiderstand derselben nicht mehr in gleichem Verhältniss vervielfältigt, und die elektromotorische Kraft wächst dann in einem überwiegenden Verhältniss. Setzen wir z. B. die elektromotorische Kraft eines einfachen Plattenpaars = 1, und den Widerstand, den die Theile eines einfachen Plattenpaares selbst äussern, ebenfalls = 1; nehmen wir ferner an, dass dieses Plattenpaar durch einen Leiter zur Kette geschlossen werde, dessen

Widerstand sich zu dem Widerstand = 1 der Theile des einzelnen Plattenpaars selbst = 100 : 1 verhalte, so wird die Kraft der Kette durch $\frac{1}{1+100} = \frac{1}{101}$ ausgedrückt werden. Schliesst man nun mit demselben Leiter zwei solcher Plattenpaare, so wird sich die Kraft dieser zweipaarigen Kette durch $\frac{2}{2+100} = \frac{2}{102}$ ausdrücken lassen, weil die elektromotorische Kraft verdoppelt wird, nicht aber der Gesamtwiderstand, sondern bloß der = 1 gesetzte Widerstand, den die Theile eines einzelnen Plattenpaares selbst äussern, sich verdoppelt, indem der schliessende Leiter, dessen Widerstand = 100 ist, für das eine Paar und für die zwei Paare der gleiche ist. $\frac{2}{102}$ ist aber nahe das Doppelte von $\frac{1}{101}$. Wäre dagegen der Widerstand des schliessenden Leiters = 0, so würde die Kraft der ersten Kette durch $\frac{1}{1}$, die der zweiten durch $\frac{2}{2}$ ausgedrückt werden können, d. h. beide Kräfte würden einander gleich seyn.

Für die Umstände, von welchen die Wirksamkeit der Säule abhängt, ergeben sich nun folgende allgemeine Regeln, die uns den Schlüssel dazu geben, welche Anordnung man einer Säule zu geben habe, wenn man diese oder jene Wirkung durch sie hervorzubringen beabsichtigt.

1) In durch sich selbst geschlossenen Säulen von gleich beschaffenen Elementen ist die Wirkung von der Zahl der Elemente unabhängig.

2) Wird in eine solche Säule ein Zwischenleiter eingeschoben, so nimmt die Stärke des Stroms mit Vervielfältigung der Plattenpaare zu. Diese Zunahme erfolgt im Allgemeinen in einem geringeren Verhältniss, als die Zahl der Plattenpaare, in merklich gleichem Verhältniss jedoch dann, wenn der Widerstand des Zwischenleiters sehr gross ist. Ueberhaupt, je grösser der Widerstand des eingeschobenen Zwischenleiters ist im Verhältniss zum Widerstande, den

die Elemente der Säule selbst äussern, desto mehr trägt Vervielfältigung der Plattenpaare zur Wirkungsverstärkung bei, denn dann kommt bloß die Zunahme der elektromotorischen Kraft in Betracht, während der vermöge der Vervielfältigung der Plattenpaare vermehrte Widerstand gegen den grossen Widerstand des Zwischenleiters bis zu einer gewissen Grenze verschwindet.

3) Bei fortgesetzter Vervielfältigung der Plattenpaare kommt man jedoch jedenfalls auf eine Grenze, über welche hinaus weitere Vervielfältigung nichts Merkliches mehr zur Verstärkung des Stroms beiträgt. Diese Grenze ist dann erreicht, wenn durch die Summirung des Leitungswiderstandes der einzelnen Plattenpaare der Gesamtwiderstand so gross geworden ist, dass der Widerstand des Zwischenleiters nur noch einen verschwindenden Theil davon ausmacht.

Wenn nemlich die elektromotorische Kraft einer einfachen Kette = A , der Widerstand des Zwischenleiters = b , der Widerstand der Theile der Kette selbst = c ist, so ist die Kraft dieser Kette = $\frac{A}{b+c}$. Wird nun eine Kette aus n mal solchen Plattenpaaren durch denselben Zwischenleiter b geschlossen, so ist die Kraft dieser Kette = $\frac{nA}{b+nc}$. So lange nun noch die Grösse von nc als gegen b verschwindend betrachtet werden

kann, so wird die Kraft einer solchen Kette nahe = $\frac{nA}{b}$ seyn, mithin nahe in demselben Verhältniss wie die Anzahl der Plattenpaare wachsen; sobald aber einmal die Anzahl der Plattenpaare in dem Maasse vervielfacht ist, dass umgekehrt b gegen nc verschwindet, so wird die Kraft der Kette nahe = $\frac{nA}{nc} = \frac{A}{c}$ werden, und eine weitere Vervielfältigung der Plattenpaare wird keine merkbare Verstärkung mehr hervorbringen können.

4) Da, bei constant bleibender Grösse c , die Zahl n um so grösser seyn muss, je grösser die Grösse b ist, wenn

b gegen nc verschwinden soll, so wird diese Grenze oder das Maximum der zu erlangenden Wirkung um so später erreicht, d. h. es wird eine um so grössere Anzahl Plattenpaare erfordert werden, je grösser der Widerstand b des schliessenden Leiters ist; und da auf der andern Seite, bei constant bleibender Grösse b , die Zahl n um so grösser seyn muss, je kleiner die Grösse c ist, wenn b gegen nc verschwinden soll, so wird jene Grenze oder das Maximum der zu erlangenden Wirkung wiederum um so später erreicht werden, d. h. es wird eine um so grössere Anzahl von Plattenpaaren erfordert werden, je grösser die erregende Oberfläche der Platten ist und je besser die Leitungsflüssigkeit derselben leitet, denn dann wird die Grösse c um so kleiner. Fasst man diese beiden Bedingungen zusammen, so erhält man folgende Regel. Die Grenze wird um so später erreicht, je grösser der Widerstand des schliessenden Leiters im Verhältniss zum Widerstand der Elemente der Säule selbst ist; der Widerstand des schliessenden Leiters ist aber um so grösser, je länger und dünner derselbe ist, und der Widerstand der Elemente der Säule ist um so geringer, je grösser die erregende Oberfläche und je besser die Leitungsflüssigkeit derselben ist.

5) Dieses Maximum ist, wie wir gesehen haben, $\frac{A}{c}$, oder, was dasselbe ist, $\frac{nA}{nc}$; es ist mithin

a) für einen guten oder schlechten Zwischenleiter b gleich gross, nur wird es bei letzterem später erreicht, weil nc , mithin n , d. h. die Zahl der Plattenpaare um so grösser seyn muss, je grösser b ist, wenn b gegen nc verschwinden soll.

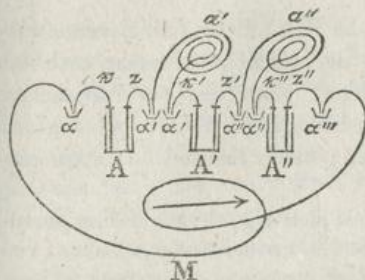
b) Dieses Maximum ist nicht grösser, als die Grösse desjenigen Stroms, den schon ein einzelnes Plattenpaar der Säule, wenn es ohne den Zwischenleiter geschlossen wäre, hervor-

gebracht haben würde; es ist nemlich $= \frac{A}{c}$, d. h. gleich der Kraft des Stroms eines solchen einzelnen Plattenpaars.

c) Dieses Maximum selbst ist aber um so grösser, je kleiner c , d. h. der Leitungswiderstand der Elemente der Säule ist, je grösser also die erregende Oberfläche und je besser leitend die Flüssigkeit ist.

d) Bei gleich guter Leitungsflüssigkeit und erregender Oberfläche würde dieses Maximum auch um so grösser seyn, je grösser A , d. h. die elektromotorische Kraft der Metalle ist. — Dieses Moment kommt jedoch insofern nicht leicht in Betracht, als eine grössere elektromotorische Kraft zweier Metalle keine Wirkungsverstärkung hervorbringen kann, wenn es nicht auch für diese Metalle eine sehr gute Leitungsflüssigkeit gibt; Zink und Platin z. B. werden, ungeachtet sie in der galvanischen Spannungsreihe weiter von einander entfernt sind, als Zink und Kupfer, dennoch bei weitem keinen so kräftigen Strom hervorbringen können als Zink und Kupfer, weil es für die Combination Zink und Platin keine so gute Leitungsflüssigkeit gibt, als für eine Combination von Zink und Kupfer, mithin bei einer Zinkkupfer-Säule zwar A grösser ist als bei einer Zinkplatin-säule, bei ersterer dagegen auch c in einem viel grösseren Verhältniss grösser ist als bei letzterer.

Das unter n^o. 1 angeführte Ergebniss ist, ungeachtet es aus der sehr einfachen Theorie als unmittelbare Folge sich ergibt, doch so auffallend, dass ich es nicht für überflüssig halte, zu zeigen, wie sich dasselbe auch durch die Erfahrung bewähren lässt. Fechner hat sich hierzu folgender Vorrichtung bedient:



In die Seitenfugen der drei Zellen A, A', A'' sind die Plattenpaare Zinkkupfer, kz, k'z', k''z'' eingesetzt, von welchen aus Drähte in die kleinen Gefässe voll Quecksilber, α , α' , α' , α'' , α'' , α'''' übergehen. Die äussersten dieser Gefässe sind durch den Multiplikator M, und die mittleren $\alpha'\alpha'$, so wie $\alpha''\alpha''$, durch überspannene, dem Multiplikatordraht an Länge, Dicke und Materie genau gleiche Drähte verbunden. Das Ganze stellt mithin eine geschlossene Säule von 3 Elementen dar, deren eines aus der Kupferplatte k und der Zinkplatte z'' besteht, welche durch den Multiplikatordraht, die beiden Gefässe α , α'''' und die beiden Drähte αk , $\alpha''''z''$ in metallischer Verbindung stehen, während die andern Elemente k'z, und k''z' sind, bei denen der Draht k'a', das Gefäss α' , der Draht α' , das zweite Gefäss α' und der Draht $\alpha'z$, so wie der Draht k''a'', das Gefäss α'' , der Draht α'' , das zweite Gefäss α'' und der Draht $\alpha''z'$, dasselbe leisten, was bei dem ersten Element der Draht k α , das Gefäss α , der Multiplikatordraht M, das Gefäss α'''' und der Draht $\alpha''''z''$ leistet. Wenn daher nicht bloß die Drähte M, α' , α'' , sondern auch die Drähte αk , $z\alpha'$, $\alpha'k'$, $z'\alpha''$, $\alpha''k''$, $z''\alpha''''$ so wie die mit Quecksilber gefüllten Gefässe ganz gleich beschaffen sind, wie es hier wirklich der Fall ist, so stellt dieser Apparat eine durch sich selbst geschlossene Kette dar, in welcher alle drei Elemente einander vollkommen gleich und kein Zwischenleiter vorhanden ist, welcher einen andern Widerstand als denjenigen, den die Summe der Elemente mit sich bringt, in die Kette brächte, denn die Verbindungsdrähte können, weil sie allen Elementen gemeinschaftlich sind, als Theile dieser Elemente betrachtet werden.

Misst man nun zuerst die Kraft dieses mit Brunnenwasser gefüllten Apparats mit der Nadel unmittelbar nach der Schliessung, hierauf die Kraft eines einzigen Plattenpaares desselben, so erhält man für gleiche Zeiten ganz genau dieselben Schwingungszahlen; beide Kräfte sind mithin einander gleich.

Dieser letztere Versuch lässt sich auf folgende Weise anstellen. Man zieht die Kupferplatte *k* aus der Zelle *A* heraus, und lässt sie ganz kurze Zeit der Luft ausgesetzt. Man entfernt hierauf die Zellen *A* und *A'*, zieht auch die Kupferplatte *k''* aus der Zelle *A''* heraus, und bringt nun dafür die Kupferplatte *k* in die Zelle *A'*. So erhält man dann ein einfaches Plattenpaar, dessen Platten *k*, *z''* durch die gleiche Drahtlänge, wie vorhin bei einem einfachen Plattenpaar des aus drei Plattenpaaren zusammengesetzten Apparats, nemlich durch *k* *M* *z''* und wiederum wie vorhin durch zwei mit Quecksilber gefüllte Gefässe metallisch verbunden sind. Die Erfahrung zeigt aber, dass wenn man, bei Versuchen in Brunnenwasser, gleich nach den 4 oder 8 ersten Oscillationen der Nadel, die Kette wieder öffnet, und die Kupferplatte aus der Flüssigkeit herauszieht, um sie ungefähr eine noch einmal so lange Zeit in Berührung mit der Luft zu lassen, als die Kette geschlossen war, bei nachheriger Wiederschliessung die Kraft öftere Wiederholungen hindurch völlig die ursprüngliche bleibt, indem durch die Berührung mit der Luft die schwächende Wirkung der Ladung wieder aufgehoben wird. In der That findet man, dass die Wirkung des einzelnen Paares auf die Nadel der Wirkung der aus drei Paaren bestehenden Kette gleich ist.

Auch die übrigen unter den weitem Numern angeführten Ergebnisse lassen sich leicht durch die Erfahrung bewähren, sie folgen aber so unmittelbar aus dem Ergebniss n^o. 1, dass ich die Erörterung ihrer experimentellen Bewährung übergehen zu können glaube.

Das Räthselhafte, was diese Ergebnisse auf den ersten Blick zu haben scheinen, klärt sich nun durch diese von der Theorie angedeutete und durch die Erfahrung erwiesene

Thatsache, dass die Wirkung einer durch sich selbst geschlossenen zusammengesetzten Kette der Wirkung eines einzelnen Paares derselben gleich ist, vollkommen auf.

Aus dieser Thatsache nemlich ergeben sich alle vorhin angeführten Wirkungsgesetze der Säule als unmittelbare Folgerungen. Die wichtigste Folgerung, die wir an die Spitze stellen wollen, ist die: *dass die Kraft einer geschlossenen einfachen Kette an sich durch die Vervielfältigung der Plattenpaare nie vermehrt werden kann*, weil $\frac{A}{c} = \text{ist } \frac{nA}{nc}$, wenn A die elektromotorische Kraft eines einzelnen Plattenpaares, c den Widerstand der Theile dieses Plattenpaares bezeichnet. Würde man in eine solche einfache Kette einen weiteren Widerstand (Draht, Flüssigkeit) einbringen, so würde dadurch ihre Kraft geschwächt werden, und würde man diese einfache Kette in eine Kette von mehreren Plattenpaaren verwandeln, *aber jedes hinzugefügte Plattenpaar mit demselben Widerstand versehen*, und so eine durch sich selbst geschlossene *vielplattige* Kette bilden, so würde nichts gewonnen werden: die Wirkung einer solchen Kette würde gleich seyn der einer einfachen, aus einem einzelnen solchen Plattenpaar bestehenden und mit demselben Widerstand versehenen Kette, mithin ebenfalls geringer seyn, als die Wirkung einer einfachen Kette, in welche kein solcher weiterer Widerstand eingebracht ist. Wenn man dagegen die Anzahl der Plattenpaare vermehrt, *ohne die neuen Paare mit dem weiteren Widerstand zu versehen, den man dem einzelnen Plattenpaar zugefügt hat*, so wird die Kraft einer solchen zusammengesetzten Kette grösser seyn, als die Kraft dieses einzelnen Plattenpaares, und wird so lange mit der Vervielfältigung der Plattenpaare vermehrt werden, bis sie der Kraft des einzelnen, mit dem neuen Widerstand nicht versehenen Plattenpaares, welcher sie nie *vollkommen* gleich werden kann, sondern sich nur, als

einer nie erreichbaren Grenze, mit Vervielfältigung der Paare immer mehr nähert, *nahe* gleich wird.

In obiger Bezeichnung ist die Kraft einer solchen einfachen Kette $\frac{A}{c}$, die Kraft der mit dem neuen Widerstand versehenen Kette $\frac{A}{b+c}$, die Kraft einer mehrplattigen Kette $\frac{nA}{b+nc}$. Diese letztere Kraft wird *dann* *nahe* $= \frac{A}{c}$ seyn, wenn n so gross genommen wird, dass b gegen nc verschwindet. Die Vervielfältigung der Plattenpaare trägt also *blos* insofern zur Verstärkung des Stroms bei, als sie die schwächende Wirkung des neuen in die Kette gebrachten Widerstandes gegen den ursprünglichen mit der Vervielfältigung der Paare vervielfältigten Widerstand (welcher letztere aber desswegen, weil mit seiner Vervielfältigung auch die elektromotorische Kraft in gleichem Verhältniss vervielfältigt wird, die Kraft der Kette nicht zu schwächen vermag) verschwinden macht. —

Wenn man z. B. kaustisches Kali durch die Einwirkung des Stroms zersetzen will, so würde die Kraft des Stroms einer *einfachen* Kette *an sich* hinreichend seyn, diese Zersetzung zu bewirken, wenn nur der Widerstand in dieser Kette nicht sehr bedeutend, d. h. die erregende Oberfläche der Platten hinreichend gross und die Flüssigkeit eine gut leitende seyn, d. h. wenn die Kraft der einfachen Kette *an sich* hinreichend gross seyn würde. Eine solche Zersetzung kann jedoch nicht erfolgen, wenn nicht das Kali selbst in den Kreis der geschlossenen Kette gebracht wird: dadurch wird aber die Kraft des Stroms so ausserordentlich geschwächt, dass die Kraft auch einer *an sich* sehr wirksamen einfachen Kette unmöglich mehr hinreichen kann, das Kali zu zersetzen. Wird nun aber die Anzahl der Plattenpaare so weit vervielfacht, dass der Widerstand, den das Kali dem Strom leistet, gegen den übrigen Widerstand verschwindet, so wird eine Zersetzung des Kalis erfolgen können, und zwar dann, wenn der ursprüngliche Strom der einfachen

Kette, in deren Kreis das Kali nicht gebracht wird, *an sich*, stark genug wäre, dasselbe zu zersetzen. Würde man nemlich so kleine Elektromotorplatten und eine so schlecht leitende Flüssigkeit zur einfachen Kette anwenden, dass wegen des bedeutenden Widerstandes in derselben der Strom nur eine geringe Kraft bekäme, eine Kraft, die an sich nicht hinreichen würde, das Kali zu zersetzen, so würde auch eine Kette, hervorgebracht durch jede noch so grosse Vervielfachung der gleichen Plattenpaare, bei Anwendung der gleichen Leitungsflüssigkeit, nicht vermögen diese Zersetzung zu bewirken, wenn Kali in den Kreis derselben gebracht würde; denn man kann durch eine solche Vervielfachung bloß einen Strom hervorbringen, dessen Stärke sich der Stärke des Stroms der ursprünglichen einfachen Kette, in welche kein Kali als Zwischenleiter eingebracht ist, als einer nicht einmal je völlig erreichbaren Grenze nähert. Zu kleine Platten und eine zu schlechte Leitungsflüssigkeit werden daher nicht angewendet werden dürfen, wenn die Zersetzung des Kalis durch eine Säule erfolgen soll, denn auch eine noch so grosse Vervielfachung der Paare würde dann nicht zum Ziele führen.

Die erschütternde Wirkung einer Säule, welche dann erhalten wird, wenn man die beiden Pole derselben mit feuchten Fingern berührt, mithin den ganzen Körper, der einen ungeheuren Widerstand leistet, in die Kette bringt, nimmt ebenfalls, wie die Erfahrung zeigt, zu, wenn die selbst schon sehr weit getriebene Vervielfachung der Paare *noch weiter* getrieben wird, und eine einfache Kette, auch von der grössten erregenden Oberfläche und mit der besten Leitungsflüssigkeit, kann nie eine Erschütterung hervorbringen, weil ihre Kraft durch die Einbringung des menschlichen Körpers als Zwischenleiters in dieselbe so ausserordentlich geschwächt wird, dass sie beinahe = 0 wird.

Wird dagegen in die Kette als Zwischenleiter ein Körper eingebracht, der einen sehr geringen Widerstand leistet, so wird eine Vervielfachung der Plattenpaare nicht viel zur Vermehrung ihrer Stärke beitragen können, weil der Widerstand dieses Körpers schon gegen den Widerstand in der Flüssigkeit einer einfachen Kette beinahe verschwindet. Daher findet man auch, dass bei Anwendung eines nicht gar zu langen Multipli-

cators als Schliessungsdraht, die Wirkung auf die Magnetonadel mit der Vervielfachung der Paare nicht merkbar zunimmt, und dass jedenfalls das Maximum bald erreicht ist, weil der Multiplikatordraht als ein guter Leiter keinen bedeutenden Widerstand in die Kette bringt. Ebenso findet man, dass bei den Glühungsversuchen, zu denen man die Kette anwendet, und wobei in der Regel ein zwar ziemlich dünner, doch nicht sehr langer Draht, immerhin also ein Körper, der verhältnissmässig einen geringen Widerstand äussert, in dieselbe gebracht wird, die Wirkung mit Vervielfältigung der Plattenpaare nicht merkbar zunimmt, dagegen Alles darauf ankommt, eine grosse erregende Oberfläche und eine gut leitende Flüssigkeit anzuwenden, um die Wirkung des einzelnen Plattenpaars, die an sich durch Vervielfältigung der Paare nie verstärkt werden kann, und die andererseits durch den eingebrachten Draht nicht merkbar geschwächt wird, möglichst zu verstärken.

Hier verdienen nun auch die interessanten Versuche erwähnt zu werden, welche den Beweis liefern, dass sich die galvanische El. auf sehr grosse Weiten in fast ungeschwächtem Zustande fortpflanzen lässt, und zwar selbst dann, wenn der Schliessungsdraht durch weite Flüssigkeitsstrecken unterbrochen ist. Solche Versuche lassen sich mit Bequemlichkeit bei einem zugefrorenen Flusse anstellen. Man errichtet auf demselben eine vielplättige Säule, bohrt neben ihr durch das Eis ein Loch durch, und lässt nun von dem einen Pol einen Draht durch das Loch in das Wasser herunterhängen, während man in den andern Pol einen sehr langen Draht befestigt, der oberhalb der Oberfläche des Eises, ohne dasselbe zu berühren, hinläuft. Hält man jetzt das von der Säule abgewendete Ende dieses Drahts mit der einen Hand, während man mit der andern das Wasser in dem auch an dieser Stelle gebohrten Loch berührt, so empfindet man eine fast eben so starke Erschütterung, als wenn man die Pole unmittelbar durch gleichzeitige Berührung mit beiden Händen entladen hätte. — Verbindet man den langen Draht mit dem Pol der Säule durch einen Wasserzersetzungsapparat,

so findet, so lange das Ende desselben mit dem Wasser nicht in leitende Verbindung gesetzt ist, keine Wasserzer-
setzung statt, welche aber augenblicklich eintritt, sobald
man von demselben einen Draht durch das in das Eis ge-
bohrte Loch in das Wasser herunter führt, während nemlich
von dem andern Pol aus ebenfalls ein Draht durch das Eis
hindurch in das Wasser des Flusses geleitet ist.

Man hat diese Wirkungen wahrgenommen, wenn der
lange Draht 4000 Fuss lang war; die Schliessung der Kette
ward also durch eine ungeheure Wassermasse bewirkt, und
sie ist so vollkommen, dass sich keine elektroskopische Er-
scheinungen, die immer ein Zeichen eines in die geschlosse-
ne Kette gebrachten merklichen Widerstandes sind, an den
Polen wahrnehmen lassen, während solche bei viel kürzeren
Strecken von Flüssigkeit, sobald diese in Röhren eingeschlos-
sen ist, immer zum Vorschein kommen. Die gleichen Er-
folge wurden sogar erhalten, wenn man auf einem feuchten
Wiesenland eine Säule errichtete, von dem einen Pol der-
selben einen Draht auf die Wiese heruntergehen liess, den
an dem andern befestigten langen Draht über dieselbe hinführte,
und das andere Ende desselben in die eine Hand nahm, wäh-
rend man mit der andern die feuchte Wiese berührte. So zeig-
ten sich die Wirkungen, wenn die Säule durch eine 2000
Fuss lange Strecke feuchten Wiesenlands geschlossen wurde.

Diese Thatsachen scheinen auf den ersten Blick mit unsern
bisherigen Erfahrungen im Widerspruch zu stehen, insofern
Wassermassen von grosser Länge den Strom ausserordentlich
schwächen müssen, und insofern zur Hervorbringung dieser
Wirkungen nicht einmal Säulen von sehr vielen Plattenpaa-
ren erfordert werden, und man also nicht zu der Annahme
berechtigt ist, der grosse in die Kette gebrachte Widerstand
werde durch die Anzahl der Plattenpaare compensirt. Es
kommt aber in Betracht, dass die freie und zu beiden Sei-
ten in den feuchten Erdboden sich fortsetzende Wassermasse

des Flusses als ein Leiter von *unbegrenzter Dicke* angesehen werden kann, der eben durch diese Dicke den Leitungswiderstand seiner Länge compensirt und merklich zum Verschwinden bringt. Eine ohne alle Vergleichung kürzere, aber in einer gläsernen Röhre eingeschlossene Wassermasse würde, wenn man sie in den Kreis einer solchen Säule brächte, die Wirkung derselben gänzlich aufheben.

Von der allmäligen Abnahme der Kraft in der geschlossenen Kette und der Wiederherstellung dieser Kraft.

Die Erfahrung lehrt, dass bei allen geschlossenen hydroelektrischen (mit feuchten Zwischenleitern errichteten) Ketten die Kraft in der ersten Zeit nach der Schliessung am stärksten ist, und von da an abnimmt, dass sie aber durch eine längere Wiederöffnung wieder auf den ersten oder doch einen dem ersten nahen Grad der Kraft zurückgeführt werden kann. Diese und ähnliche, auf Zunahme oder Abnahme der Kraft einer geschlossenen Kette sich beziehende Thatsachen hat man mit dem Ausdruck: *Wogen der Kraft in der Kette* bezeichnet.

Man kann sich von diesem Wogen mittelst aller verschiedenen Wirkungsarten der geschlossenen Kette überzeugen; die Methode der Oscillationen gibt jedoch über den *Gang* dieses Wogens vom ersten Augenblick der Schliessung an bis zu den spätesten Perioden der Wirksamkeit die genauesten Aufschlüsse.

Dass die Ursache der Erscheinungen des Wogens von einem durch den Strom bedingten Wechselverhältniss der *Flüssigkeit* und der Metalle in der Kette abhängt, lässt sich mit Sicherheit daraus schliessen, dass in der thermoelektrischen Kette, die bloß aus Metallen zusammengesetzt ist, keine Spur dieses Wogens sich zeigt, indem eine solche Kette vom An-

fange bis zu Ende der Schliessung auf einem ganz gleichförmigen Zustand der Wirksamkeit beharrt, wenn nur die Temperaturdifferenz der Berührungsstellen der heterogenen Metalle, aus welchen sie besteht, von welcher Differenz ihre Wirksamkeit abhängt, die nemliche bleibt. Welche Veränderung aber entweder der Metallplatten, oder der Flüssigkeit, oder beider zugleich, die Erscheinungen des Wogens in der hydroelektrischen Kette hervorbringe, ist bis jetzt noch im Dunklen.

Diejenigen, welche die Entstehung der Strömung in der Kette von einer chemischen Action, nemlich von der chemischen Einwirkung der Flüssigkeit auf die Metalle abhängig machen, nehmen an 1) dass das Maximum der Wirksamkeit einer Kette erst eine gewisse Zeit nach der Schliessung eintreten könne, weil die Flüssigkeit eine gewisse Zeit brauche, um ihren Angriff auf das Metall gehörig ausüben zu können. In der That sollte man dieses auch erwarten, wenn die erwähnte Ansicht die richtige wäre. Die Erfahrung lehrt aber gerade das Gegentheil, indem ohne alle Ausnahme die Kraft des Stroms *im ersten Augenblick* der Schliessung die allerstärkste ist, und *sogleich* abzunehmen anfängt. 2) Nehmen sie an, dass die Abnahme der Wirkung hauptsächlich von Veränderungen in der Beschaffenheit des flüssigen Leiters, bedingt durch seine chemische Einwirkung auf die Erregerplatten, herrühre. — Wenn nun aber auf der einen Seite zwar nicht in Abrede gestellt werden kann, dass diese und andere Umstände, wie z. B. das Austrocknen der Tuch- oder Pappscheiben (wenn man keine Tröge anwendet), vielleicht sogar eine eigenthümliche Vertheilung der Bestandtheile unter dem Einfluss der Kette, zur Wirkungsabnahme beitragen können, so lässt sich doch auf der andern Seite leicht zeigen, dass *diesen* Umständen der Hauptantheil an der Wirkungsabnahme nicht beigemessen werden könne.

Schon der Umstand, dass eine geschlossene Kette, de-

ren Kraft bedeutend abgenommen hat, nahe ihre ursprüngliche Kraft wieder erhält, wenn man sie während einer gewissen Zeit geöffnet lässt, und dann wieder schliesst, *ohne dabei die Flüssigkeit zu ändern*, beweist, dass die Ursache der Wirkungsabnahme ihrem Hauptantheil nach nicht einer Aenderung in der Beschaffenheit der Flüssigkeit zugeschrieben werden könne. Dasselbe wird dadurch bewiesen, dass die ursprüngliche Kraft einer Kette, die ausserordentlich abgenommen hatte, wieder hergestellt werden kann, wenn man die *negativen* Platten herauszieht und frische einsetzt, dass mithin die Wirkungsabnahme und Wiederherstellung der Wirkung, gerade wie es bei den Erscheinungen der Ladung der Fall ist, immer nur deutlich auf die *negativen* Platten sich bezieht. Diese Wirkungsabnahme kann daher nicht von einer Aenderung der Flüssigkeit, sondern muss von einer Aenderung in der Beschaffenheit der *Platten* abhängen. Diese Aenderung ist von einer sehr merkwürdigen Art. Fechner hat beobachtet, dass wenn man in einem weiten Troge, worinn die Platten in einem grossen Abstand von einander geschlossen sind, die Flüssigkeit in der Mitte, oder nahe an der *positiven* Platte umrührt, und dabei sorgfältig vermeidet, *dass nicht ein Anwogen der Flüssigkeit gegen die negative Platte statt finde*, die Kraft ganz unverändert bleibt, d. h. keine Zunahme der geschwächten Kraft erfolgt, dass man sogar die Zinkplatten, unter dieser Vorsicht, in der Flüssigkeit bewegen, selbst zum Theil aus ihr herausziehen kann, ohne dass eine Schwankung in der Kraft der Kette beobachtet wird, dass dagegen eine solche Schwankung sogleich eintritt, und eine Verstärkung der durch die längere Zeit angedauerte Schliessung geschwächten Kraft der Kette erfolgt, wenn man die Flüssigkeit gegen die *negativen* Platten anwogen lässt, oder sie selbst in der Flüssigkeit bewegt, oder sie sogar in der Flüssigkeit nur mit einem Federbart abwischt, so dass es scheint, als wäre die an der Kupferplatte vorgegangene
 Modi-

Modification, welche, worinn sie nun auch immer bestehen mag, als die Ursache der Schwächung der Kraft der Kette zu betrachten ist, durch diese mechanische Einwirkung abgefühlt worden.

Dass die Ladung zur Wirkungsabnahme der Kette beitragen müsse, ist klar, denn sie vermindert die elektromotorische Differenz, vermindert mithin die elektromotorische Kraft; dass sie aber nicht die Hauptursache der Wirkungsabnahme der Kette seyn könne, ergibt sich daraus, dass sie, zumal bei kräftigen Ketten, in *wenigen Minuten* schon ihr Maximum erreicht, während die Wirkungsabnahme einer solchen Säule *viel länger* fortdauert.

Möglich bleibt es immerhin, dass, da die Wirkungsabnahme jedenfalls von einer Aenderung der Metallplatten und zwar der negativen abhängt, diese Aenderung eine chemische ist, aber sie würde dann nur eine *von dem Strom abhängige* chemische Wirkung seyn können. Man beobachtet nemlich in allen Flüssigkeiten, in welchen die geschlossene Kette überhaupt Wirksamkeit erhält, auch die Wirkungsabnahme derselben; aber in den Flüssigkeiten wenigstens, welche keine sehr stark eingreifende Wirksamkeit äussern, ist es für die Erstwirkung gleichgültig, ob man die Platten längere oder kürzere Zeit vor der Schliessung der Kette darin lässt; hier muss zwar eine chemische Einwirkung statt finden, sie findet jedoch nicht unter dem Einfluss eines Stroms statt und bringt daher keine Wirkungsabnahme hervor. In Uebereinstimmung hiermit fand ferner Fechner, dass wenn man zwei ganz gleiche Plattenpaare zur Kette zwar schliesst, aber so, dass ihre Ströme entgegengesetzt gerichtet sind, mithin sich compensiren, gleichfalls keine Wirkungsabnahme statt findet, sondern dass jedes Plattenpaar, wenn es nachher für sich geschlossen wird, denselben Verlauf der Wirkung macht, als wenn es gar nicht, gemeinschaftlich mit dem andern, geschlossen worden wäre. —

Einen interessanten Versuch führt noch Fechner an, aus welchem ersichtlich ist, dass an der Oberfläche der negativen Platten allerdings eine chemische Aenderung unter dem Einfluss des Stroms vor sich geht, welche die Wirkung schwächt, dass aber diese Aenderung sofort wieder verschwindet, wenn man die Platten dem Einfluss des Stroms entzieht; und dass nachher, wenn man sie von Neuem in den Strom bringt, eine Wirkungsvermehrung wieder erfolgt.

In einem weiten, mit salzsaurem Wasser gefüllten Troge werden mehrere Zinkplatten mehreren Kupferplatten gegenüber gestellt. Von sämtlichen Kupferplatten werden Drähte in ein gemeinschaftliches, mit Quecksilber gefülltes Gefäß, und ebenso in ein anderes Drähte von sämtlichen Zinkplatten geleitet. Man erhält auf diese Weise eine einfache Kette, indem alle Kupferplatten und alle Zinkplatten zu Einer Platte verbunden sind. Man schliesst nun diese Kette durch einen Multiplicator, dessen beide Enddrähte in die Quecksilbergefässe geleitet werden, und lässt die Kette einen Tag lang geschlossen. Man sieht die Kupferplatten unter fortgehender Wirkungsabnahme allmählig sich *schwärzen*. Lässt man nun aber eine oder einige Kupferplatten aus der Kette weg, indem man sie zwar in der Flüssigkeit lässt, aber die mit ihnen verbundenen Drähte aus dem gemeinschaftlichen Quecksilbergefässe herauszieht, so sieht man die Schwärzung an diesen Platten allmählig verschwinden, indem nun das saure Wasser die Bestandtheile, die sich unter dem Einfluss des Stroms auf den Platten abgesetzt hatten, auflöst; sie stehen mit rein rother Farbe unter den übrigen geschwärzt bleibenden Platten da, und schliesst man sie jetzt wieder zu den übrigen Platten hinzu, indem man die mit ihnen verbundenen Drähte wieder in das gemeinschaftliche, mit Quecksilber gefüllte Gefäss taucht, so findet man, dass die Wirkung der Kette auf einen viel stärkeren, jedoch sofort wieder abnehmenden Grad steigt, als

der war, bei welchem man die Platten aus der Kette weggelassen hatte.

Nach allen bisher angeführten Thatsachen lässt sich demnach mit Wahrscheinlichkeit annehmen, dass die Schwächung des Stroms einer geschlossenen Kette *hauptsächlich* von einer unter dem Einfluss des Stroms hervorgebrachten Aenderung an der Oberfläche der negativen Platten und einer hierdurch bedingten Vermehrung des Widerstands des Uebergangs abhängt, dass aber ausserdem noch andere Umstände, namentlich die Ladung, welche die elektromotorische Kraft vermindert, ferner Aenderung in der Beschaffenheit der *Leitungsflüssigkeit*, Austrocknen der Pappscheiben u. s. f. einigen Einfluss auf diese Schwächung ausüben.

Ob die Wirkungsabnahme einer Kette ins *Unbestimmte* fortgehe, oder ob zuletzt ein *constanter* Zustand erreicht werde, ist bis jetzt nicht mit Sicherheit entschieden. Man bemerkt allerdings, fast Tage lang hindurch, einen solchen merklich constanten Zustand, aber immer nur dann, wenn die Kraft der Kette um ein grosses Vielfache ihrer ursprünglichen Kraft schon abgenommen hatte, und nachdem die vorhergehenden Differenzen der Abnahme immer kleiner für gleiche Zeiten geworden waren, so dass es sich denken liesse, die nachfolgenden Differenzen seyen nur zu klein gewesen, um beobachtet werden zu können. Die Sache ist um so schwieriger zu entscheiden, als, wenn einmal ein solcher merklich constanter Zustand eingetreten ist, öfters kleine Schwankungen in der Kraft der Kette eintreten, vermöge deren sie bald ein wenig sinkt, bald ein wenig steigt, Schwankungen, die von äusseren, veränderlichen und nicht näher bekannten Einflüssen abzuhängen scheinen.

Verschiedene Einrichtungen galvanischer Apparate.

Aus dem Bisherigen ergibt sich von selbst, welche Einrichtung die galvanischen Apparate erhalten müssen, je nachdem man diese oder jene Wirkung durch dieselben beabsichtigt; dass namentlich im Allgemeinen *grossplattige* Apparate zweckmässiger sind da, wo eine Wirkung auf *gute* Zwischenleiter, dagegen *vielplattige* da, wo eine Wirkung auf *schlechte* Zwischenleiter erfolgen soll.

Die äussere Einrichtung ist eine zweifache: 1) *Säulenapparate*, 2) *Trogapparate*.

Die *Säulenapparate* sind diejenigen, deren man sich zur Hervorbringung der chemischen und physiologischen Wirkungen häufiger als der Trogapparate bedient, weil für diese Zwecke eine grosse Anzahl von Plattenpaaren erfordert wird, und die Trogapparate daher einen sehr grossen Raum einnehmen würden. Von der Einrichtung der Säulenapparate war schon oben (S. 703. ff.) ausführlich die Rede, und ich beschränke mich hier nur auf wenige nachträgliche Bemerkungen. — Zink und Kupfer werden jetzt fast immer angewendet; früher hatte man statt des Kupfers, Silber gebraucht. Man wendet die Platten von der Grösse eines Species Thalers oder grösser an; eine Zinkplatte wird jedesmal, um das Aufbauen der Säule zu erleichtern und das Eindringen der Flüssigkeit zwischen den Metallplatten zu verhüten, mit einer Kupferplatte zusammengelöthet. Immer wendet man eine gute Leitungsflüssigkeit an: entweder eine Auflösung von Kochsalz in Essig, oder von Salmiak in Wasser, oder endlich eine verdünnte Säure. Die Flüssigkeit, auch wohl die Platten selbst, werden erwärmt, und die Tuch- oder Papp-Scheiben mit der Flüssigkeit gut durchtränkt und dann so weit ausgedrückt, dass der Druck der obern Scheiben auf die unteren keine Flüssigkeit aus ihnen zum Ausfliessen und Herabfliessen bringe. Aus diesem

Grunde schichtet man auch die Säule, wie schon oben bemerkt wurde, nicht zu einer einzigen Säule auf, sondern vertheilt sie in mehrere, wobei man auf eine Isolirung nicht Rücksicht zu nehmen hat, insofern die Säule als eine *geschlossene* angewendet wird. — Wenn die Versuche mit der Säule beendigt sind oder ihre Wirksamkeit aufgehört hat, so nimmt man sie auseinander und reinigt die Metallplatten von der Oxydhaut und andern chemischen Ansätzen, die sich auf ihrer Oberfläche gebildet haben, mittelst eines im nassen Sand getauchten Lappens.

Zu den *Trogapparaten* werden Porzellan-Tröge angewandt, die durch porzellanene Querwände in eine gewisse (z. B. 10) Anzahl von Abtheilungen getheilt sind. Häufiger bedient man sich jetzt gläserner cylindrischer Gefäße von dickem Glas. Die Tröge oder die Gefäße werden so weit mit der Leitungsflüssigkeit gefüllt, dass diese, wenn die Metallplatten hingestellt werden, nicht überläuft. Sämmtliche Platten sind an ein Stück trockenes und gefirnissstes Holz befestigt, so dass man alle Plattenpaare auf einmal in die Flüssigkeit hineinbringen und aus derselben herausheben kann. Die Platten sind nach dem Schema der Säule angeordnet, nemlich so, dass wenn in der ersten Zelle oder dem ersten Glas eine Zinkplatte sich befindet, die ihr zugehörige, und mit ihr durch einen Metallstreifen verbundene Kupferplatte, in der zweiten Zelle steht. In dieser zweiten Zelle folgt dann wieder eine Zinkplatte auf die Kupferplatte, welche aber mit dieser Kupferplatte *nur durch die Flüssigkeit* in leitender Verbindung steht, dagegen mit der Kupferplatte der dritten Zelle metallisch verbunden ist u. s. f. So erhält man, indem die zwei Platten eines jeden einzelnen Elektromotors immer in zwei verschiedenen, an einander angrenzenden Zellen oder Gläsern sich befinden, das Schema der Säule: Zink, Kupfer, Flüssigkeit; Zink, Kupfer, Flüssigkeit. Brächte man die beiden Platten der einzelnen Elektromotore in eine und dieselbe Zelle

ein, so würden die Wirkungen der Säule nicht erhalten werden, denn jeder Elektromotor würde von dem an ihn grenzenden durch einen Nichtleiter, nemlich die porzellanene Zwischenwand oder das Glas getrennt.

Es wurde schon oben (S. 779.) bemerkt, dass durch Vergrößerung der negativen Fläche gegen die positive die Wirkung bedeutend verstärkt wird. Bei Glühungsversuchen wendet man gewöhnlich ein einzelnes Elektromotorpaar, bestehend aus einer doppelten Kupferplatte und einer einfachen Zinkplatte, an. Um die Zinkplatte wird die Kupferplatte herumgeschlagen, so dass beide einander nirgends berühren, was man z. B. dadurch bewirkt, dass beide durch Wülste von Harz auseinandergehalten werden. An der Zink- und Kupferplatte sind Drähte befestigt, deren Enden durch einen dünnen Platindraht mit einander in Verbindung gesetzt werden.

Taucht man den Apparat in eine stark leitende Flüssigkeit, z. B. eine Mischung von 1 Theil Schwefelsäure, 1 Theil Salpetersäure und 50—60 Theilen Wasser (alles dem Volumen nach genommen), so kommt der Platindraht (der natürlich ausserhalb der Flüssigkeit sich befindet) ins Glühen. Es versteht sich, dass, bei gleich bleibender Leitungsflüssigkeit, die Platten des Apparats um so grösser seyn müssen, je dicker und länger der Draht ist, der ins Glühen gebracht werden soll. Wollaston hat mittelst seines *Fingerhutapparats*, der einen solchen, so eben beschriebenen einfachen Elektromotor vorstellt und aus einem silbernen Fingerhut mit entsprechender Zinkplatte besteht, einen Platindraht ins Glühen gebracht, der dann freilich auch in entsprechendem Grade dünn seyn musste: ein solcher Draht hat ungefähr $\frac{1}{2000}$ Millimeter im Durchmesser. — Eine solche ausserordentliche Feinheit der Platindrähte kann durch die gewöhnlichen Mittel nicht erhalten werden; Wollaston bedient sich hierzu folgenden Verfahrens. Er befestigt einen dicken

Platindraht in die Axe einer hohlen cylindrischen Form, und füllt diese vollends mit Silber aus, das geschmolzen um den Platindraht herum gegossen wird und an ihm erstarrt. Das Ganze wird nun durch einen Drahtzug gezogen, und so ein sehr dünner Silberdraht mit dem ausserordentlich dünnen Platindraht in der Mitte, erhalten. Durch heisse Salpetersäure wird das Silber aufgelöst: der Platindraht bleibt unversehrt zurück, weil Platin von Salpetersäure nicht angegriffen wird.

Die sogenannten *Calorimotoren* oder *Deflagratoren* sind nichts Anderes, als Wollastonsche Fingerhutapparate nach einem ungeheuren Maasstab, von welchen mehrere in Trögen, entweder nach dem Princip der Säule, oder so mit einander combinirt werden, dass sie wie ein einziges Plattenpaar wirken. Ein grosses, spiralförmig zusammengerolltes Zinkblatt wird von beiden Seiten mit einem spiralförmig zusammengerollten Kupferblatte umgeben, von demselben aber durch isolirende Leisten durchaus getrennt erhalten; an dem Zinkblatt und Kupferblatt können kupferne Arme angebracht werden, welche man mit dem ins Glühen zu versetzenden Draht verbindet. Das Ganze stellt mithin einen Cylinder dar: wird dieser in stark gesäuerte Flüssigkeit getaucht, so kommt jener Draht ins Glühen. Taucht man mehrere solcher Cylinder in neben einander stehende, mit saurer Flüssigkeit gefüllte Gefässe, und verbindet das Kupfer des ersten Cylinders mit dem Zink des zweiten Cylinders, das Kupfer des zweiten Cylinders mit dem Zink des dritten u. s. f. durch Metallstreifen, so erhält man einen nach dem Princip der Säule zusammengesetzten Apparat; verbindet man dagegen durch Metallstreifen das Kupferblatt des einen Cylinders mit den Kupferblättern aller übrigen, und ebenso das Zinkblatt des einen mit den Zinkblättern aller übrigen, so erhält man einen Apparat, der wie ein einziges Plattenpaar wirkt.

Wärmeerscheinungen in der geschlossenen
Kette.

Die Wärmeerscheinungen in der geschlossenen Kette sind darin begründet, dass die Ströme entgegengesetzter Elektricitäten, welche die Kette nach entgegengesetzten Richtungen durchlaufen, auf ihrem Wege einander gegenseitig, unter Entwicklung von Wärme oder von Wärme und Licht, ausgleichen und Electricum bilden. Diese Wirkung erfolgt nach der Erfahrung vorzüglich dann, wenn die Vereinigung der entgegengesetzten Elektricitäten durch weniger vollkommene Leiter hindurch geschieht. Die Kraft, mit welcher ein in die Kette gebrachter Körper, ein Draht z. B., ins Glühen versetzt zu werden strebt, scheint in der That, der Erfahrung zufolge, dem Leitungsvermögen des Körpers umgekehrt proportional zu seyn, und da man auf der andern Seite alle Ursache zu haben scheint anzunehmen, dass sie der Intensität des den Körper durchlaufenden Stroms direct proportional sey, diese Intensität aber grösser ist, wenn der Widerstand geringer ist, den der Körper in die Kette bringt, oder, was dasselbe ist, wenn der Körper ein besserer Leiter ist, so muss in einer Beziehung das schlechte Leitungsvermögen des Körpers einen günstigen, in anderer Beziehung einen ungünstigen Einfluss auf seine Fähigkeit, erhitzt zu werden oder ins Glühen zu kommen, ausüben. Da ferner ein dünnerer Draht schlechter leitet, als ein dickerer, so wird der erstere, bei gleicher Länge und Materie, die Intensität des Stroms mehr schwächen, als der letztere; die Schwächung wird aber nicht bedeutend seyn können, da der Widerstand dieses Drahts überhaupt in Vergleichung mit dem Totalwiderstand in der Regel unbedeutend ist. Dagegen concentrirt sich der Strom genau im Verhältniss der Dünne des Drahts, und aus diesem Grunde wird ein dünnerer Draht leichter ins Glühen kommen, als ein dickerer;

nur der besondere Umstand, dass die Luft dünnen Drähten verhältnissmässig mehr Wärme entzieht als dicken, macht, dass man, namentlich bei sehr guter Leitungsflüssigkeit und sehr grosser erregender Oberfläche, in der That beobachtet, dass der dickere Draht sogar eine stärkere Glühwirkung erfährt, als der dünnere.

Aus der allgemeinen Theorie folgt, dass je dicker, kürzer, und je besser leitend die Drähte sind, welche ins Glühen gebracht werden sollen, um so mehr grossplattige Apparate mit starker Leitungsflüssigkeit anzuwenden sind; je dünner und länger dagegen solche Drähte sind, je schlechter sie leiten, um so mehr vielplattige Apparate von Nutzen seyn werden. Die Drahtketten von einerlei Metall und Dicke, die durch eine Kette auf denselben Grad des Glühens gebracht werden können, stehen nach der Theorie in demselben Verhältniss als die Anzahl der Plattenpaare, aus denen die Kette zusammengesetzt ist, vorausgesetzt, dass alle Plattenpaare sich unter einander gleich verhalten. Die Kräfte beider Ketten sind nemlich in Beziehung auf die durch sie hervorgebrachten Glühungserscheinungen gleich gross, und wenn m die Zahl der Plattenpaare einer Kette ist, die den Draht λ zum Glühen bringt, so ist, nach obiger Bezeichnung, die Kraft dieser Kette $= \frac{mA}{mc + \lambda}$; ist ferner n die Zahl der Plattenpaare, die den Draht λ' zum gleich starken Glühen bringt, so ist die Kraft dieser Kette $= \frac{nA}{nc + \lambda'}$. Es ist mithin $\frac{mA}{mc + \lambda} = \frac{nA}{nc + \lambda'}$; daher $m\lambda' = n\lambda$ und $m : n = \lambda : \lambda'$. Dieses Resultat der Theorie hat die Erfahrung bestätigt.

Wie mittelst der geschlossenen Kette Drähte ins Glühen gebracht werden u. s. f., ist schon erwähnt worden; ich füge hier nur noch einige Bemerkungen über die Entstehung der *Funken* bei.

Zur Hervorbringung der *Funkenerscheinungen* kann man sich einer Säule aus 30 oder noch viel weniger Plattenpaaren von 1 Quadratfuss Oberfläche, oder von 100 Plattenpaaren von 3—4 Quadratzoll Oberfläche bedienen; man muss aber dann eine gut leitende Flüssigkeit anwenden, Salmiakauflösung oder Säuren. Man erhält den Funken im Augenblick, in welchem ein mit dem einen Pol in Verbindung gesetzter Leiter den andern Pol berührt, und so die Schliessung der Säule bewirkt. Es ist dabei gleichgültig, ob die Säule von dem positiven nach dem negativen Pol, oder umgekehrt, geschlossen wird. Ein an das Ende des Drahts befestigtes feines Metallblättchen glüht oder verbrennt bei Berührung des Pols. Der Funken zeigt sich am auffallendsten, wenn der Draht fein oder zugespitzt ist. Sehr ausgezeichnet ist die Erscheinung, wenn man mit einem feinen Eisendraht, welcher von dem einen Pol einer starken Säule ausgeht, die Oberfläche einer kleinen Quantität Quecksilber, in welches ein Draht vom andern Pol taucht, berührt. Gut ausgebrannte Lindenkohle wirkt ebenfalls sehr günstig zur Hervorbringung von Funken: man bedeckt entweder den einen Pol mit einer Kohlscheibe und schliesst vom andern Pol aus mit einem Metalldraht oder Metallblättchen, oder man bringt auch Kohlenspitzen an beiden entgegengesetzten Polardrähten an, um sie dann mit einander in Berührung zu setzen.

Es lassen sich sogar mittelst Kohlenspitzen Funken unter Wasser, Alkohol, Aether, Oelen, concentrirten Säuren erhalten, wenn gleich mit verminderter Stärke; auch lassen sich mittelst des galvanischen Funkens nicht bloß Metalle, sondern auch andere brennbare Körper, wie Phosphor, Schwefel, Aether, Schiesspulver u. s. f. entzünden. — Die Schlagweite des galvanischen Funkens ist übrigens sehr gering.

In dem Draht, welcher die erhitzende Wirkung der Kette erfährt, scheint die Hitze von der Mitte nach den Enden

hin abzunehmen, vielleicht weil die Enden des Drahts, wegen ihrer Berührung mit den metallischen Elementen der Säule ihre Wärme leichter verlieren als die Mitte desselben. Hievon könnte auch der Umstand abhängen, dass die Wärmeerzeugung am Zinkpol stärker erscheint, als am Kupferpol, insofern Kupfer ein viel besserer Wärmeleiter ist als Zink.

Auch *flüssige* Leiter erfahren in dem Kreise einer hinreichend wirksamen Kette eine Erhitzung, die nicht von einer Wärmemittheilung von den erhitzten Drähten aus abgeleitet werden kann, insofern die Wärme der Flüssigkeit in der Mitte zwischen den Drähten sogar stärker ist, als an den Drähten selbst.

Wird die Flüssigkeit durch thierische Blase in mehrere Zellen getheilt, und dann in den Kreis der Kette gebracht, so erhitzt sie sich mehr, als wenn sie ein Continuum bildet. Leitet man einen und denselben Strom das einamal durch eine Flüssigkeit, die in einem Glasrohr von gewisser Weite und Länge enthalten ist, das anderemal durch einen mit derselben Flüssigkeit benetzten Baumwollendocht von gleicher Länge und Dicke mit dem Rohr, so bleibt die Temperatur bei der in dem Rohre enthaltenen Flüssigkeit unverändert, während sie bei der in dem Dochte befindlichen Flüssigkeit beträchtlich steigt. Noch besser bedient man sich zu diesem Versuch statt eines Baumwollendochtes des Stengels einer fetten, etwas saftreichen Pflanze, welcher als ein durch eine Menge kleiner Zellen geschiedener feuchter Leiter anzusehen ist. Bringt man einen solchen in den Kreis der Kette, indem man die an beiden Polen befestigten Platindrähte in die Enden desselben hineinsteckt, so kommt das Wasser des Stengels in der Nähe der eingesteckten Drähte ins Sieden.

Chemische Wirkungen der geschlossenen
Kette.

Wenn von den chemischen Wirkungen der geschlossenen Kette die Rede ist, so versteht man darunter gewöhnlich solche Wirkungen, welche *besondere*, flüssige oder befeuchtete Leiter erfahren, die in den Kreis der Kette, zwischen die Pole derselben, eingebracht werden. Aber auch in dem feuchten Leiter zwischen je zwei Elementen der Kette finden ganz analoge Wirkungen statt, und eine zwischen die beiden Pole eingebrachte Flüssigkeit steht zu der geschlossenen Kette als Ganzem in der gleichen Beziehung, wie jeder andere zwischen zwei Plattenpaaren befindliche feuchte Leiter. Die Pole einer *geschlossenen* Säule haben als Pole keine besondere Bedeutung mehr; man kann jede zwei beliebige, durch einen feuchten Leiter getrennte Plattenpaare als die Polarplattenpaare betrachten, und nur der Umstand, dass man zwischen die Pole der Säule in der Regel eine Flüssigkeit einbringt, welche *verschieden* ist von derjenigen, mit welcher man die feuchten Leiter befeuchtet, und dass man die durch die Einwirkung des elektrischen Stroms auf jene Flüssigkeit erfolgende Zersetzung der Flüssigkeit als Zweck, die übrige Säule selbst aber als Mittel zum Zweck betrachtet, macht, dass man leicht die Analogie aus den Augen verlieren könnte, welche zwischen der an den Polen eingebrachten Flüssigkeit und der Flüssigkeit eines jeden feuchten Leiters der Kette in ihren Beziehungen zur ganzen Kette, statt findet.

Die allgemeine Wirkung der geschlossenen Kette ist folgende. Wenn man einen zusammengesetzten Körper in den Kreis derselben bringt, und die metallischen Enden der Kette, zwischen welchen der Körper die Schliessung bewerkstelligt, die Pole der Kette genannt werden, so erfolgt *bei der gewöhnlichen Art, den Versuch anzustellen*, die

Zersetzung, wenn eine solche überhaupt möglich ist, in der Art, dass der eine Bestandtheil des zusammengesetzten Körpers sich nach dem negativen, der andere nach dem positiven Pol hin bewegt, und mit der Substanz des Pols entweder in chemische Verbindung tritt, oder zunächst in der Nähe desselben sich ansammelt, oder endlich sich gasförmig von demselben aus entwickelt.

Wir werden später sehen, dass wenn ohne allen Einfluss einer Kette, zwei Körper sich chemisch verbinden, dieses nach der Ansicht, zufolge welcher die chemische Verwandtschaft nichts anderes ist, als eine elektrische Anziehung zwischen den entgegengesetzt elektrischen Atomen der Körper, dadurch geschieht, dass der eine dieser Körper positiv, der andere negativ elektrisch wird. Unter Voraussetzung der Richtigkeit dieser Ansicht, glaubte man die durch den Einfluss der Kette erfolgende Zersetzung eines zusammengesetzten Körpers auf folgende Weise erklären zu müssen. Die elektrische Anziehung, welche die Bestandtheile des Körpers von den entgegengesetzten Polen der Kette aus erfahren, ist stärker als die elektrische Anziehung, vermöge deren sie unter einander selbst zusammenhalten. Man wird daher denjenigen Bestandtheil, welcher sich zum positiven Pol hin bewegt, für den *elektronegativen*, umgekehrt den, welcher sich zum negativen Pol hin bewegt, für den *elektropositiven* Bestandtheil des zusammengesetzten Körpers erklären müssen, eben weil mit entgegengesetzten Elektricitäten beladene Körper einander anziehen. — Der zusammengesetzte Körper kann dabei entweder in Elemente (Wasser, welches in Wasserstoff und Sauerstoff zersetzt wird), oder zunächst in Bestandtheile, die selbst noch zusammengesetzt sind (schwefelsaures Kali, welches in Schwefelsäure und Kali zersetzt wird), zersetzt werden.

Die Zersetzung eines zusammengesetzten Körpers glaubte man könne nur dann erfolgen, 1) wenn die Elektricität

der Kette stärker ist, als die Elektrizität, welche die Bestandtheile des Körpers zusammenhält, d. h. als die Affinität, durch welche [die Bestandtheile des Körpers mit einander verbunden sind, und wenn sie 2) auch noch überdiss stark genug ist, die Cohäsion zu überwinden. Dieses sey der Grund, warum überhaupt eine schwache Elektrizität keine Wirkung hervorbringe, warum [ferner die Zersetzung nur dann erfolge, wenn der Körper in flüssigem Zustand, wo die Cohäsionskraft kaum mehr in Betracht kommt, sey es nun, dass man ihn in diesen Zustand durch Auflösen in Wasser oder durch die Wärme versetze, in den Kreis der Kette gebracht wird. — Es ist jedoch, wie wir bald sehen werden, sehr wahrscheinlich, dass nicht [die grössere Cohäsion eines festen Körpers an² sich es ist, was der Zersetzung desselben im Wege steht, sondern dass vielmehr feste Körper desswegen nicht zersetzt werden, weil sie die El. nicht leiten, während sie, in den flüssigen Zustand versetzt, die El. leiten, und dann auch in der Regel zersetzt werden. Als weitere Bedingung der Zersetzung fügt man gewöhnlich die hinzu, dass der zu zersetzende Körper die Strömung der Kette nicht unterbrechen dürfe, mithin ein hinreichendes Leitungsvermögen für den Strom besitzen müsse. Sollte übrigens die Strömung selbst von der chemischen Zersetzbarkeit abhängen, — eine Ansicht, welche später aufgestellt werden wird — so würde diese Bedingung wegfallen, denn dann würde jede Flüssigkeit, die nicht zersetzt werden kann, eben weil sie nicht zersetzt werden kann, als ein Nichtleiter für den Strom auftreten müssen. Sehr auffallend ist es jedoch in dieser Beziehung, dass Substanzen, von denen man eine leichte Zersetzbarkeit erwarten sollte, wie Zinnchlorid, Arsenikchlorür, Operment, Realgar u. s. f. nicht leiten und nicht zersetzt werden, während Quecksilberiodid in starrem Zustand isolirend wirkt, und in flüssigem Zustand zwar leitet, aber nicht zersetzt wird.

Wir betrachten nun die einzelnen Zersetzungen zusammengesetzter Körper.

Die Art, wie man die Zersetzung des Wassers mittelst der Säule bewerkstelligen kann, ist oben S. 77. angeführt worden. Der wichtigste Umstand, der auf diese Zersetzung von Einfluss ist, ist die Entfernung der Spitzen der Leitungs-Drähte von einander, welche in die Flüssigkeit eintauchen. Bei zu grosser Entfernung findet keine Zersetzung mehr statt, wenn die Säule schwach ist; bei hinlänglich starken Säulen kann jedoch die Entfernung der Leitungsdrähte sehr gross werden, ohne dass die Gasentbindung unterbrochen wird. — Auch mittelst der einfachen geschlossenen Kette lässt sich das Wasser zersetzen, und dieser einfache Versuch ist sehr belehrend und interessant. Man stelle einen Zinkstreifen in Salzsäure, die so weit mit Wasser verdünnt ist, dass das Metall nicht angegriffen wird und keine Gasentwicklung erfolgt. Stellt man nun neben den Zinkstreifen einen Silber-Platin- oder Goldstreifen in die Flüssigkeit, so dass der Zinkstreifen und der Streifen des andern Metalls einander nicht berühren, so erfolgt wieder nichts, namentlich keine Gasentwicklung. So wie man jetzt aber die beiden Metalle, sey es innerhalb oder ausserhalb der Flüssigkeit, einander berühren lässt, so wird die lebhafteste Gasentwicklung (Wasserstoffgas) von dem negativen Metall (Silber, Platin, Gold) aus beginnen, während das Zink sich mit dem Sauerstoff des Wassers verbindet, und als Oxyd sich in der Säure auflöst. Mit der Berührung beider heterogener Metalle ist nemlich die Bildung einer einfachen durch verdünnte Salzsäure geschlossenen Kette gegeben.

Man hat sich durch Versuche überzeugt, dass die Zersetzung des Wassers wirklich an beiden Polen der Säule vor sich geht, und dass als Product der Zersetzung nichts als Sauerstoffgas und Wasserstoffgas in dem zur Wasser-

bildung erforderlichen quantitativen Verhältniss erhalten wird. Dieses letztere Resultat erhält man übrigens blos dann, wenn man bei dem Versuch eine ganz besondere Sorgfalt anwendet, denn alles Wasser, welches mit der Luft in Berührung gestanden hatte, enthält Sauerstoffgas und Stickgas, und diese Gase entwickeln sich zum Theil aus dem Wasser bei der Zersetzung desselben und verunreinigen die gasförmigen Producte der Zersetzung, geben auch ausserdem zur Bildung von Ammoniak und von Salpetersäure Veranlassung.

Ein wichtiger Umstand bei dieser Zersetzung ist der, dass immer nur unmittelbar von den Polardrähten der Säule aus, und zwar so weit sie in die Flüssigkeit tauchen, nie in einiger Entfernung von ihnen, aus der Flüssigkeit selbst, Gasblasen sich erheben. Ist das Metall des positiven Leitungsdrahts ein oxydirbares, so wird gar kein Sauerstoffgas entbunden, indem *aller* Sauerstoff mit dem Metall in Verbindung tritt.

Wenn ein im Wasser gelöstes Salz in den Kreis der Kette gebracht wird, so sammelt sich die Säure um den positiven, die Basis um den negativen Pol an; die Säure ist mithin der elektronegative, die Basis der elektropositive Bestandtheil des Salzes. Dieser Versuch, auf verschiedene Weise modificirt, wie es durch Berzelius und Hisinger, so wie durch Davy und besonders auch durch Faraday geschehen ist, hat zu sehr bemerkenswerthen Resultaten geführt, namentlich zu den sogenannten *überführenden Wirkungen*, welche zeigen, dass Stoffe, die aus einer Verbindung frei gemacht werden, von einem Pol zu dem andern, im Allgemeinen unsichtbar und unerkennbar auf ihrem Wege, hinüber wandern können. Auf solche überführende Wirkungen liess sich übrigens schon aus der Zersetzung des Wassers schliessen, wenn sie gleich hier nicht so augenscheinlich seyn konnten; denn da das Wasser an *beiden* Polen zersetzt wird, und an jedem Pol nur der eine seiner Bestandtheile

zum

zum Vorschein kommt, so musste der andere zum andern Pol hinüber wandern, um erst dort sich in Freiheit zu setzen. Ueberhaupt werden wir sehen, dass eine jede scheinbar noch so einfache Art einer elektrochemischen Zersetzung ganz wesentlich in einer Ueberführung der Bestandtheile von dem einen nach dem andern Ende der zersetzt werdenden Flüssigkeitsstrecke besteht.

Zu solchen Versuchen bedient man sich am bequemsten zweier Gefässe, die man mit den zu zersetzenden Flüssigkeiten füllt, und die man einerseits durch mit destillirtem Wasser befeuchtete Asbest- *) oder Baumwollenfasern, oder durch heberförmige, an ihren Mündungen capillar ausgezogene, mit Wasser gefüllte Glasröhren, andererseits mit den Polen der Säule durch die eingetauchten Polardrähte in Verbindung setzt. In manchen Fällen stellt man zwischen diese beiden Gefässe noch ein drittes, welches man mit irgend einer Flüssigkeit füllt, und mit den beiden andern, mit den Polardrähten der Säule in Verbindung stehenden, Gefässen durch Asbestfasern u. s. f. verbindet, so dass dann alle diese 3 Gefässe in dem Kreis der Kette sich befinden.

Die allgemeinen Resultate, die man auf diese Weise erhalten hat, sind folgende:

1) Wie man auch die Flüssigkeiten in den Gefässen vertheilen mag, immer wird sich ihr elektronegativer Bestandtheil nach einiger Zeit am positiven, ihr elektropositiver Bestandtheil am negativen Pol der Säule angesammelt finden. — Bringt man z. B. in das positive Gefäss eine Lösung von salzsaurem Kali, in das negative Wasser, so findet man nach einiger Zeit freies Kali im negativen, freie Salzsäure im positiven Gefäss. Selbst wenn die Salzauflösung in dem middle-

*) Der Asbest (Amianth) ist eine weisse, faserige, sehr weiche und elastisch biegsame Mineralsubstanz, der vermöge ihrer Textur Haarröhrchenwirkung zukommt.

ren Gefäss, destillirtes Wasser aber in den beiden äussersten, mit den Polen in Verbindung stehenden Gefässen sich befindet, die durch Amianth mit dem mittleren Gefäss verbunden sind, und deren Wasser höher steht, als die Salzauflösung des mittleren Gefässes, so findet sich nach einiger Zeit die Säure in dem mit dem positiven, die Basis in dem mit dem negativen Pol in Verbindung stehenden äussersten Gefäss, welche beide Gefässe im Anfang des Versuchs blos destillirtes Wasser enthalten hatten.

2) Die Bestandtheile der Flüssigkeiten gehen ganz rein, (die Säure frei von Basis und umgekehrt) zu den Polen über, nach denen sie hingeführt werden.

3) Die Zeit, welche zum Hinüberführen der Bestandtheile erfordert wird, ist bei übrigens gleichen Umständen um so grösser, durch eine je grössere Strecke von Flüssigkeit die Polardrähte getrennt sind.

4) Die übergeführten sauren und alkalischen Bestandtheile wirken *unterweges* nicht auf reagirende Papiere. — Davy brachte in eine Röhre destillirtes Wasser, in eine andere eine wässrige Lösung von schwefelsaurem Kali; in die erstere Röhre ward der positive, in die letztere der negative Platindraht einer voltaschen Säule getaucht. Zwischen beide Röhren wurde ein kleines, mit destillirtem, durch Lacmus gefärbtem Wasser gefülltes Gefäss gebracht, welches mit jedem der beiden genannten Gefässe durch befeuchteten Amianth in Verbindung gesetzt wurde. Ueber und unter diesen Amianthstreifen, welche das mittlere Gefäss mit den beiden äussersten verbanden, wurde feuchtes Lacmuspapier angebracht. Da die Schwefelsäure des schwefelsauren Kalis von dem mit dem negativen Pol verbundenen Gefässe aus, durch den verbindenden ersten Amianthstreifen und die durch Lacmus gefärbte Flüssigkeit hindurch durch den zweiten Amianthstreifen in das mit destillirtem Wasser gefüllte Gefäss wandern musste, so hätte man erwarten sollen, dass das an dem ersten Amianthstreifen angebrachte Lacmuspapier auch *zuerst* hätte gefärbt werden sollen: aber gerade hier trat gar keine Farbenänderung ein, vielmehr wurde das an dem entfernteren, dem positiven Pol am nächsten gelegenen Amianthstreifen angebrachte

blaue Lacomspapier zuerst roth gefärbt und diese Färbung pflanzte sich von da bis in die Mitte des mit durch Lacom gefärbtem Wasser gefüllten Zwischengefässes fort. — Wurde umgekehrt in die Lösung des schwefelsauren Kalis der positive, in das destillirte Wasser der negative Polardraht getaucht, das Zwischengefäss mit einer Curcumaauflösung gefüllt, und an den Amianthstreifen mit Curcuma gefärbte Papiere angebracht, so trat die braune Färbung des Curcumas am negativen Pol zuerst ein, und die gegen den positiven Pol zu gelegene Curcumalösung des Zwischengefässes, so wie die mit Curcuma gefärbten Papiere, welche an dem, dem positiven Pol am nächsten liegenden, Amianthstreifen angebracht waren, erlitten keine Farbenveränderung, ungeachtet in diesem Fall kaustisches Kali zuerst durch sie hindurch wandern musste.

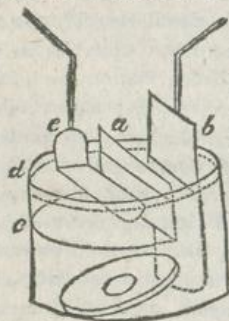
5) Die Ueberführung der Bestandtheile findet auch dann noch statt, wenn sie unterwegs einen Stoff treffen, mit dem sie *ausserhalb der Kette* eine *auflöslliche* Verbindung geben würden, nicht aber, wenn diese Verbindung *unauflösllich* seyn würde. — Befindet sich z. B. destillirtes Wasser an der negativen, und an der positiven Seite eine Auflösung irgend eines Neutralsalzes, welches Kalk, Natron, Kali, Ammoniak oder Bittererde zur Basis hat, in der Mitte aber verdünnte Schwefelsäure, Salpetersäure oder Salzsäure, so geht das Alkali durch die Säure hindurch nach dem negativen Pol hinüber; die im Wasser unlösliche Bittererde geht ebenso, wie die löslichen Alkalien, über *). Befand sich dagegen z. B. schwefelsaure Kalilösung an der negativen, destillirtes Wasser an der positiven Seite und gesättigtes Barytwasser in der Mitte, so zeigte sich, bei einer Säule von 150 Lagen, nach 30 Stunden in dem destillirten Wasser noch nicht so viel Säure, dass sie sich hätte wahrnehmen lassen; nach 4 Tagen erschien sie zwar, aber in sehr geringer Menge. In dem Zwischengefäss

*) Wir werden bald sehen, dass letzteres nicht der Fall ist, wenn der Versuch mit der gehörigen Umsicht angestellt wird.

hatte sich dagegen sehr viel schwefelsaurer Baryt niederschlagen. — Dieses Beispiel könnte durch eine Menge anderer vermehrt werden, wenn z. B. Salzsäure durch eine Silberauflösung durchwandern muss u. s. f.

Das allgemeine Resultat der Einwirkung der geschlossenen Säule auf zusammengesetzte Körper ist das, dass sich der negative Bestandtheil um den positiven, der positive um den negativen Pol herum ansammelt.

Faraday hat über diese überführenden Wirkungen Untersuchungen angestellt, aus welchen sich nicht blos ergibt, dass die Pole der Säule als solche, sofern man nemlich die Enden der von den Polen der Säule ausgehenden und in die zu zersetzende Flüssigkeit eintauchenden Metalldrähte Pole nennt, alle Bedeutung verlieren, sondern welche auch für die Theorie der elektrochemischen Zersetzung höchst wichtig sind.



Ein 4 Zoll hoher und eben so viel im Durchmesser haltender Glascylinder wurde durch eine Scheidewand *a* von Glimmer, die von seinem Rande $1\frac{1}{2}$ Zoll herabhieng und an den Seiten vollkommen wasserdicht schloss, in die Quere getheilt. Ein 3 Zoll breiter Platinspatel *b* ward an der einen Seite der Scheidewand in den Cylinder gestellt, und daselbst durch einen am Boden liegenden Glasklotz festgehalten, so dass von dem Gase, welches im Laufe des Versuchs an ihm erzeugt wurde, nichts jenseits der Glimmerwand aufsteigen und daselbst Ströme in der Flüssigkeit erzeugen konnte. Eine starke Lösung von schwefelsaurer Bittererde wurde mit sorgfältiger Vermeidung alles Spritzens in den Cylinder gegossen, bis sie etwas über den untern Rand der Glimmerwand *a* empor gestiegen war, wobei sorgfältig darauf gesehen wurde, dass

in der linken oder *c* Seite des Cylinders weder das Glas noch der Glimmer oberhalb des Niveaus der Flüssigkeit durch Erschütterungen benässt wurde. Ein dünnes mit destillirtem Wasser durchnässtes Korkstück wurde nun auf der *c* Seite sanft auf die Lösung gesetzt, und auf dasselbe langsam destillirtes Wasser gegossen, bis es auf der Lösung der schwefelsauren Bittererde eine $\frac{1}{8}$ Zoll dicke Schicht bildete. Jetzt wurde das Ganze einige Minuten stehen gelassen, damit alle am Korke haften gebliebene Lösung herabsänke, oder vom Wasser, das ihn trug, entfernt würde: dann wurde wieder destillirtes Wasser in ähnlicher Weise hinzugefügt, bis es beinahe den Rand des Cylinders erreichte. Auf diese Weise nahm die Lösung des Bittersalzes den ganzen untern Theil des Cylinders und rechts von der Glimmerwand auch den obern Theil desselben ein; aber links von der Scheidewand ruhte auf dieser Lösung eine $1\frac{1}{2}$ Zoll dicke Wasserschicht *cd*, und zwar in einer sehr scharf abgeschnittenen Berührungsfläche. Ein zweiter Platinpol *e* ward gerade unter der Oberfläche des Wassers angebracht und zwar in einer fast horizontalen Lage, nur so viel geneigt, dass das während der Zersetzung entwickelte Gas entweichen konnte. Der untergetauchte Theil war $3\frac{1}{2}$ Zoll lang und 1 Zoll breit, und durch eine etwa $\frac{7}{8}$ Zoll dicke Schicht Wasser von der Bittersalzlösung geschieden.

Dieser letztere Pol *e* wurde nun mit dem *negativen*, der andere Pol *b* mit dem *positiven* Ende einer voltaschen Säule von 40 Paaren vierquadratzölliger Platten verbunden. An beiden Polen fand Wirkung und Gasentwicklung statt; aber durch die Dazwischenkunft des reinen Wassers war die Zersetzung, verglichen mit der, welche die Säule in einer gleichförmigen Lösung hervorgebracht haben würde, sehr schwach. Nach weniger als einer Minute erschien jedoch Bittererde an der *negativen* Seite: *aber sie erschien nicht am negativen Pol, sondern im Wasser, an der Berührungs-*

fläche zwischen Wasser und Lösung; beim horizontalen Durchsehen durch den Cylinder konnte man wahrnehmen, dass sie auf der Lösung lag, und sich nicht über $\frac{1}{4}$ Zoll über dieselbe erhob, während das übrige Wasser bis zum Pol hin vollkommen klar war. — Allmählig erregten die vom negativen Pol aufsteigenden Wasserstoffgasblasen einen Wirbel im Wasser, welcher in der Mitte empor und an den Seiten herabstieg und dem gerade unter dem Pol befindlichen Theil der Bittererdewolke das Ansehen gab, wie wenn er von diesem Pol angezogen würde; diese Erscheinung war indess ganz und gar die Wirkung der Ströme und stellte sich erst ein, lange nachdem die erwähnten Erscheinungen hinreichend ausgemittelt worden waren.

Nach einer Weile wurde die Verbindung der Flüssigkeit mit der voltaschen Säule unterbrochen, und die Pole mit möglichst geringer Erschütterung aus dem Wasser und der Lösung gezogen, damit die an ihnen haftende Flüssigkeit untersucht werden konnte. Der Pol *e* zeigte bei Berührung mit Curcumapapier *keine Spur von Alkali*; es konnte nichts als reines Wasser an ihm aufgefunden werden. Der Pol *b* dagegen, wiewohl aus einer grösseren Tiefe und Menge von Flüssigkeit hervorgezogen, wurde so sauer befunden, dass er unzweideutig auf Lacmus, die Zunge u. s. f. reagirte.

Aus diesem Versuch lassen sich einige wichtige Folgerungen ziehen, die verderhand nur angedeutet, später, bei Gelegenheit der Erörterung der Theorie der elektrochemischen Zersetzung, wie sie Faraday aufgestellt hat, ausführlicher beleuchtet werden sollen.

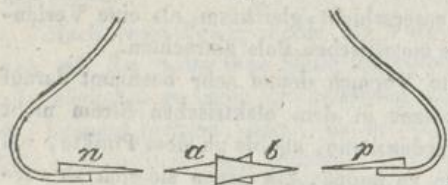
1) Die Benennung *Pole*, insofern man darunter die *Stellen* versteht, an welchen die Bestandtheile einer unter dem Einfluss der voltaschen Säule zersetzt werdenden Flüssigkeit sich ausscheiden, gebührt den in eine Flüssigkeit eintauchenden Enden der Metalldrähte, welche mit den Enden der

voltaschen Säule verbunden sind, nicht ausschliessend. Bei der gewöhnlichen Art, die Versuche anzustellen, werden allerdings die Bestandtheile der zersetzt werdenden Flüssigkeit um diese Pole herum ausgeschieden; in dem so eben erwähnten Versuch! aber scheidet sich die Bittererde nicht an dem metallischen Draht, sondern an der Berührungsfläche zwischen Wasser und schwefelsaurer Bittererdelösung aus. Will man daher die Stellen, an denen sich die Bestandtheile ausscheiden, und denen man aus diesem Grunde *anziehende Kräfte* beizulegen sich veranlasst finden könnte, *Pole* nennen, so würde die eben genannte Berührungsfläche den Namen *Pol* erhalten, und man müsste in dem erwähnten Versuch die Wasserschicht gleichsam als eine Verlängerung des negativen metallischen Pols betrachten.

2) Der erwähnte Versuch deutet sehr bestimmt darauf hin, dass eine Substanz in dem elektrischen Strom nicht weiter fortgeführt werden kann, als bis zu dem Punkte, wo sie aufhört Theilchen zu finden, mit denen sie sich zu verbinden vermag. So lange die aus der Zersetzung von schwefelsaurer Bittererde hervorgehende Bittererde auf dem mit schwefelsaurer Bittererdelösung angefüllten Weg sich befindet, scheidet sie sich nicht aus, weil sie immer Theilchen von schwefelsaurer Bittererde vorfindet, mit deren Schwefelsäure sie sich verbinden, und deren Bittererde sie vorwärts treiben kann; erst wenn die Reihe an das letzte Theilchen der schwefelsauren Bittererde kommt, scheidet sich die Bittererde desselben aus, weil es nicht vermag, sich mit dem Wasser zu verbinden; daher erfolgt die Ausscheidung der Bittererde an der Berührungsfläche zwischen Wasser und schwefelsaurer Bittererdelösung.

Bei dem so eben angeführten Versuch wurde ein Bestandtheil (Bittererde) der zersetzt werdenden Flüssigkeit gegen Wasser ausgeschieden. Faraday hat nun auch weiter bewiesen, dass die Bestandtheile solcher Flüssigkeiten

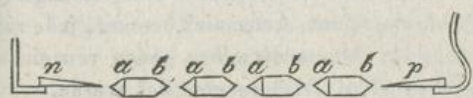
gegen Luft ausgeschieden werden können. Zu Versuchen dieser letzteren Art konnte natürlich die galvanische El. nicht gebraucht werden, weil ihr Strom wegen der sehr schwachen Spannung der auf diese Weise erregten El. durch die nicht leitende Luft gar zu sehr geschwächt wird; dagegen war hierzu die gemeine (Maschinen) El. ganz geeignet, weil diese, vermöge ihrer Spannung, wie gering auch ihre Quantität sey, durch jede Strecke eines auch schlechten Leiters so schnell, als sie entwickelt werden kann, mithin, was die Quantität betrifft, so schnell, als sie weit kürzere Strecken derselben leitenden Substanz durchlaufen haben würde, hindurchgeht.



Ein Stück Curcumapapier *a* und ein Stück Lacomuspapier *b*, beide mit einer Lösung von schwefelsaurem Natron (Glaubersalz) getränkt, wurden so zusammengelegt, dass sie einen feuchten Conductor bildeten, und dann mit Wachs zwischen den Spitzen zweier Nadeln befestigt, von denen die eine *p* durch einen Draht mit dem die positive El. zuführenden Conductor der Maschine, und die andere *n* mit der die negative El. des Reibekissens in den Boden fortführenden metallenen Ableitung verbunden war. Der Zwischenraum zwischen der Papier- und Nadelspitze betrug auf jeder Seite $\frac{1}{2}$ Zoll; die positive Spitze *p* lag dem Lacomuspapier, die negative *n* dem Curcumapapier gegenüber. Nachdem die Maschine eine Zeitlang gedreht worden war, wurde die Lacomuspitze *b* von daselbst entwickelter Säure (Schwefelsäure des Glaubersalzes) geröthet, und ebenso die Curcumaspitze *a* durch die gleichzeitige Freiwerdung von Alkali (Natron des Glaubersalzes). Als das Papier herumgedreht wurde, so dass die Curcumaspitze *a* dem die positive El.

gegen Luft ausgeschieden werden können. Zu Versuchen dieser letzteren Art konnte natürlich die galvanische El. nicht gebraucht werden, weil ihr Strom wegen der sehr schwachen Spannung der auf diese Weise erregten El. durch die nicht leitende Luft gar zu sehr geschwächt wird; dagegen war hierzu die gemeine (Maschinen) El. ganz geeignet, weil diese, vermöge ihrer Spannung, wie gering auch ihre Quantität sey, durch jede Strecke eines auch schlechten Leiters so schnell, als sie entwickelt werden kann, mithin, was die Quantität betrifft, so schnell, als sie weit kürzere Strecken derselben leitenden Substanz durchlaufen haben würde, hindurchgeht.

zuführenden Draht p , und die Lacmuspitze b dem mit der Ableitung verbundenen Draht n zugekehrt war, verschwanden, nach kurze Zeit unterhaltenem Drehen der Maschine, beide rothen Flecken,



Wurden 4 kleine, aus Lacmus und Curcumapapier zusammengesetzte Conductoren,

getränkt mit Glaubersalzlösung und getragen von Glasstäben, in geringer Entfernung von einander, und in einer geraden Linie zwischen den Spitzen p und n der Maschine und der Ableitung angebracht, so dass die (positive) El. der Reihe nach durch sie durchgehen, durch die Lacmusspitzen b, b eintreten, und durch die Curcumaspitzen a, a austreten musste, so zeigten, nachdem die Maschine gedreht worden war, alle Lacmusspitzen freie Säure und alle Curcumaspitzen freies Alkali.

In den angeführten Fällen müsste, wenn man die Stellen, wo sich die Bestandtheile der zersetzt werdenden Substanz (nemlich die Schwefelsäure und das Natron des Glaubersalzes) ausscheiden, Pole nennen wollte, die Berührungsfläche von Luft und befeuchtetem Papier *Pol* genannt werden.

Endlich hat Faraday durch einen höchst sinnreichen Versuch bewiesen, dass die Erscheinungen der Zersetzung zusammengesetzter Körper und der Fortführung ihrer Bestandtheile nicht allein von den von den sogenannten Polen ausgehenden Kräften, sondern auch von den *chemischen Verwandtschaften der anwesenden Substanzen* abhängig sind, so dass solche Ueberführungen gerade bei *kräftigeren Verwandtschaften*, welche die Bestandtheile gegen einander äussern, unter *übrigens gleichen Umständen*, in höherem Maasse statt finden.

Er bereitete verdünnte Schwefelsäure von 1021.2 spec,

unterworfen ward, nur dass sie dort blos in Wasser gelöst, hier zugleich an ein Alkali gebunden war.

Bei der Oeffnung der geschlossenen Batterie wurden die Asbeststücke ausgehoben und die an ihren Enden hängenden Tropfen in die respectiven Tassen fallen gelassen. Die Säuren in *a* und *b* wurden zuerst verglichen. Zwei Abdampfschaalen wurden tarirt, und die Säure von *a* in die eine, die von *b* in die andere gegossen; da die eine etwas schwerer war, als die andere, wurde ein Tröpfchen aus der schwereren in die leichtere gebracht, um beide an Gewicht gleich zu machen. Beim Neutralisiren mit der Natronlösung erforderte die Säure aus *a*, d. h. der negativen Tasse, 15 Maasse Natronauflösung, und die aus *b*, d. h. der positiven Tasse, 16.3 Maasse. Die Summe der zur Sättigung der Säure in *a* und *b* erforderlichen Natronlösung hätte $2 \times 17 = 34$ Maasse betragen sollen, da in jede einzelne Tasse 17 Maasse Schwefelsäure gegossen worden waren, die zu ihrer Sättigung 17 Maasse Natronlösung erforderten; sie betrug aber nur $15 + 16.3 = 31.3$ Maasse. Dass diese Summe weniger als 34 Maasse betrug, rührt hauptsächlich von in den Asbest eingesogener Säure her. Da demnach in den Tassen selbst 31.3 Maasse Säure sich befanden, die, bevor der elektrische Strom auf sie einwirkte, in beiden Tassen gleich vertheilt waren, so dass jede $\frac{1}{2} \times 31.3 = 15.65$ Maasse Schwefelsäure enthalten haben musste, da aber, nach der Einwirkung des Stroms, die positive Tasse *b* 16.3 Th. Säure enthielt, so erhellt, dass 0.65 Maasse, d. h. etwas über $\frac{1}{4}$ von der ursprünglich in der Tasse *a* befindlichen Säure durch den Einfluss des elektrischen Stroms (aus *a* in *b* geführt worden war.

Wurde nun auch die Säure in *A* mit der Säure in *B* verglichen, so fand sich, dass eine viel grössere Menge von Säure von *A* nach *B*, als von *a* nach *b* übergeführt worden war. Da beide Tassen *A*, *B* ursprünglich eine neutrale

Salzlösung enthalten hatten, und jetzt alle freie Säure in *B* und alles freie Alkali in *A* seyn musste, so war die Herstellung einer vollkommen genauen Gewichtsgleichheit der Flüssigkeiten in *A* und *B* nicht nöthig. Die Lösung in *A* erforderte zu ihrer Neutralisation 3.2 Maasse der Normal-Schwefelsäure, die Lösung in *B* zu der ihrigen ebenfalls 3.2 Maasse von der Normal-Natronlösung. Es befand sich mithin in *B* so viel freie Säure, in *A* so viel freies Alkali, dass beide einander gegenseitig neutralisirten. Aber nur die Hälfte der freien Säure in *B* wurde von *A* nach *B*, und nur die Hälfte des freien Alkalis in *A* von *B* nach *A* übergeführt: die andere Hälfte der freien Säure in *B* und des freien Alkalis in *A* kam dadurch zum Vorschein, dass im ersten Fall eine entsprechende Menge von Alkali aus der in *B* befindlichen schwefelsauren Natron-Lösung nach *A*, im letzten eine entsprechende Menge von Säure aus der in *A* befindlichen schwefelsauren Natronlösung nach *B* übergeführt wurde. Es kommen daher nur $\frac{3.2}{2} = 1.6$ Maasse Schwefelsäure in Rechnung, die wirklich von den 17 Maassen Glaubersalzlösung, welche 17 Maasse der Normalschwefelsäure enthalten, von *A* nach *B* übergeführt wurden, was $\frac{1}{10}$ der in *A* vor der Einwirkung der Kette enthaltenen Säuremenge gleich zu setzen ist, insofern auch hier der Asbest einige Säure und Alkali aus den Tassen weggenommen haben musste.

Bei einem andern Versuch gieng von der an *Natron gebundenen* Säure $\frac{7}{10}$ bis $\frac{1}{11}$ von *A* nach *B*, während von der *freien* Säure nur $\frac{1}{35}$ von *a* nach *b* gieng.

Aus diesen Versuchen ergibt sich folgendes wichtige Resultat. Wenn eine *gleiche Menge* von Schwefelsäure unter der Einwirkung des *gleichen* Stroms sich befindet, so ist die von einem Pol zum andern fortgeführte Menge von Säure $2\frac{1}{2}$ bis 3 mal grösser, wenn bei dieser Ueberführung die

starke Verwandtschaft der Schwefelsäure zu Natron, wie bei der mit Natron gesättigten Schwefelsäure, mit im Spiel ist, als wenn blos die schwache Verwandtschaft der Schwefelsäure zu Wasser, wie bei der freien verdünnten Schwefelsäure, wirksam ist.

Die oben (S. 819. ff.) angeführten Ueberführungserscheinungen, wo Säuren unter Einwirkung des Stroms von einem Pol zum andern durch Zwischengefässe, die Alkalien gelöst enthielten, hindurchgingen, ohne in ihrem Weg aufgehalten zu werden, sofern nur keine im Wasser unlösliche Verbindung entstehen kann, und wo auf gleiche Weise Alkalien durch Säuren hindurchgehen, verlieren nun alles Wunderbare, denn es erhellt aus dem so eben angeführten Versuch, dass die Uebertragung einer Säure z. B. von Pol zu Pol gerade um so mehr erleichtert wird, je mehr Alkali in der Bahn dieser Säure vorhanden ist, und es wird, unter übrigens gleichen Umständen, mehr Säure übergeführt werden, wenn das Zwischengefäss, durch welches die Säure ihren Weg nehmen muss, ein wässriges Alkali, gegen welches sie eine bedeutende Verwandtschaft äussert, als wenn es Wasser oder eine wässrige Säure enthält.

Betrachten wir nun die einzelnen Körper selbst, welche unter dem Einfluss des elektrischen Stroms zersetzt werden.

Elementarstoffe können keine Zersetzung erleiden; werden sie jedoch in wässriger Lösung oder nur in Berührung mit Wasser in den Kreis der Kette gebracht, so können dadurch, dass das Wasser zersetzt wird, dessen Bestandtheile in ihrem status nascens eine grössere Neigung besitzen, mit andern Körpern sich zu verbinden, Verbindungen entstehen, die ohne den Einfluss der Säule nicht gebildet worden wären.

Wird z. B. eine wässrige Lösung von *Chlor* der Einwirkung der Säule ausgesetzt, so verbindet sich der am negativen Pol frei werdende Wasserstoff mit Chlor zu Salzsäure, die Wasserstoffgasentwicklung hört daher auf oder

wird doch vermindert; der am positiven Pol sich entwickelnde Sauerstoff dagegen scheint, grösstentheils wenigstens, als Sauerstoffgas frei zu werden, da der Sauerstoff überhaupt wenig Neigung hat, sich mit Chlor zu verbinden. — Wenn *Jod* in Berührung mit Wasser in den Kreis der Kette gebracht wird, so scheint sich Jodwasserstoffsäure und Jodsäure zu bilden: werden trocknes Jod oder wasserfreies Brom zwischen die Pole der Säule gebracht, so erfolgt natürlich keine Zersetzung, vielmehr wird die Strömung unterbrochen. Gut ausgeglühte *Kohle* wirkt, wie schon oft erwähnt wurde, wie ein Metall, wenn sie zwischen die Polardrähte einer Säule gebracht wird. Werden aber die mit Kohlenstücken versehenen Enden der Polardrähte in Wasser getaucht, so dass mithin die Kohle selbst die Pole der Säule bildet, welche durch Wasser geschlossen wird, so verbindet sich der Sauerstoff des zersetzenden Wassers mit der Kohle des positiven Pols zu Kohlensäure, welche theils vom Wasser verschluckt wird, theils sich gasförmig entbindet, der Wasserstoff des Wassers aber wird von der Kohle des negativen Pols anfangs verschluckt, entbindet sich aber später gasförmig, ohne jedoch mit Kohle als Gas in Verbindung zu treten. — Wenn Kohle, die sich mit Metallen verbinden kann, den negativen Pol in einer Metalllösung bildet, so verbindet sie sich nicht mit den aus der Lösung auf ihre Oberfläche abgelagerten Stoffen; wenn sie aber in verdünnter Schwefelsäure den positiven Pol bildet, so ist sie fähig, sich mit dem daselbst entwickelten Sauerstoff zu verbinden, und erzeugt daher Kohlensäure und Kohlenoxydgas in Menge.

Wird trockne Kohle zwischen die Pole einer Kette gebracht, welche zur Hervorbringung der Glühungs-Erscheinungen vorzüglich geeignet ist, wo es, wie wir gesehen haben, nicht sowohl auf die Anzahl als vielmehr auf die Grösse der Plattenpaare und eine gut leitende Flüssigkeit

ankommt, wird z. B. Kohle zwischen die Pole eines sogenannten Deflagrators gebracht, so zeigt sich die merkwürdige Erscheinung, dass die am Zinkpol befestigte Kohle eine kegelförmige Höhlung, die am Kupferpol befestigte dagegen eine mehr oder weniger beträchtliche Verlängerung darbietet, so dass also vom Zinkpol zum Kupferpol in der Richtung des Stroms eine Fortführung von Kohlentheilchen statt gefunden haben muss. Man wollte hiebei auch eine theilweise Schmelzung der Kohle, selbst Bildung diamantartiger Produkte beobachtet haben; dieses scheint jedoch eine Täuschung gewesen zu seyn, und die erhaltenen Glaskugeln scheinen bloß von geschmolzener Asche der Kohle hergerührt zu haben.

Bringt man *Sauerstoffsäuren* in den Kreis der Kette, so erscheint im Allgemeinen der Sauerstoff am positiven, das Radical am negativen Pol; werden dagegen *Wasserstoffsäuren* zwischen die Pole gebracht, so geht der elektropositivere Wasserstoff zum negativen, und das elektronegativere Radical zum positiven Pol. Weil aber zugleich das Wasser zersetzt wird, welches der Säure gewöhnlich beigemengt ist, so können in gewissen Fällen die Bestandtheile desselben mit den ausgeschiedenen Bestandtheilen der Säure in Verbindung treten; es scheint sogar der Fall nicht selten vorzukommen, dass die Säure selbst durch den elektrischen Strom gar nicht zersetzt wird, sondern dass bloß das Wasser zersetzt wird, dessen Bestandtheile, indem sie an den entgegengesetzten Polen auftreten, in ihrem status nascens besonders geneigt sind, der eine mit dem einen, der andere mit dem andern Bestandtheil der an diesen Polen befindlichen Säure sich zu verbinden und den andern Bestandtheil derselben in Freiheit zu setzen. In solchen Fällen würde daher die Zersetzung der Säure keine unmittelbare Wirkung des elektrischen Stroms seyn.

Starke *Salpetersäure* liefert nach Faraday am positiven Pol viel Sauerstoff, am negativen aber kein Gas, son-

dern nur salpetrige Säure; verdünnte Salpetersäure wird nach ihm nicht verändert, indem bloß Wasser zersetzt wird. Andere haben die Bildung von Ammoniak am negativen Pol beobachtet. Es ist wahrscheinlich, dass diese Zersetzungserscheinungen der Salpetersäure nicht ursprüngliche, sondern bloß secundäre Wirkungen der Kette sind, d. h. dass durch die Kette nicht die Salpetersäure selbst, sondern bloß das Wasser derselben zersetzt wird, wobei der am negativen Pol erscheinende Wasserstoff theils dadurch, dass er nur mit einem Theil des Sauerstoffs der an diesem Pol befindlichen Salpetersäure zu Wasser sich verbindet, zur Bildung von salpetriger Säure, theils dadurch, dass er einem Theil Salpetersäure allen Sauerstoff entzieht, und noch ausserdem mit dem freiwerdenden Stickstoff in Verbindung tritt, zur Bildung von Ammoniak Veranlassung geben kann.

Auf analoge Weise wird die *Schwefelsäure* zersetzt. Ihr Sauerstoff sammelt sich am positiven Pol, und am negativen scheidet sich theils Schwefel, theils schweflige Säure aus; zugleich verbindet sich ein Theil Schwefel mit dem Wasserstoff des zugleich zersetzten Wassers, während der übrige Schwefel die Flüssigkeit trübt. Auch auf diese Zersetzung scheint die Verdünnung der Flüssigkeit einen Einfluss auszuüben. — Die *Arseniksäure* und *arsenige Säure* werden in Metall und Sauerstoffgas zersetzt; es soll sich auch Arsenikwasserstoffgas bilden. *Phosphorsäure* und *Borsäure*, in Wasser gelöst oder damit befeuchtet, können nur mittelst sehr kräftiger Apparate zersetzt werden.

Salzsäure, *Bromwasserstoffsäure*, *Jodwasserstoffsäure*, *Flusssäure*, *Blausäure* zersetzen sich in Wasserstoffgas, das sich am negativen, und in Chlor, Brom, Jod, Fluor, Cyan, die sich am positiven Pol ausscheiden, und sich, wie namentlich Fluor, Chlor u. s. f., mit dem positiven Polardraht chemisch verbinden.

Von den *Salzbasen* werden sehr viele durch die Säule
zer-

zersetzt, bei andern ist dieses jedoch bis jetzt nicht gelungen. Nicht zersetzt werden die *Erden*, und nur bei der Bittererde gelang die Zersetzung mit Hülfe des Quecksilbers (vergl. S. 393.). — Auch die *eigentlichen Metalloxyde*, deren Metalle zu dem Sauerstoff bekanntlich eine geringere Verwandtschaft haben, als die Erdmetalle, werden, *in ganz trockenem Zustand* zwischen die Polardrähte der Säule gebracht, im Allgemeinen nicht zersetzt, und erfahren überhaupt, wegen ihrer isolirenden Eigenschaft, nur bei sehr kräftigen Säulen eine Einwirkung, die dann darinn besteht, dass das Metalloxyd erhitzt oder geschmolzen wird, in welchem letzterem Fall allerdings zugleich eine Reduction des Oxyds erfolgen kann, insofern es im flüssigen Zustand leitend wird. *In Berührung mit Wasser* dagegen in die Kette gebracht erfahren die eigentlichen Metalloxyde im Allgemeinen eine reducirende Wirkung, die entweder direct ist, so dass nemlich das Metall des Oxyds nach dem negativen, der Sauerstoff nach dem positiven Pol hingehet, oder indirect, indem die Reduction auch dadurch bewirkt werden konnte, dass der Wasserstoff des zersetzten Wassers mit dem Sauerstoff des Oxyds Wasser bildete, und das Metall in Freiheit setzte.

Von der Zersetzung der *fixen Alkalien* durch die Säule theils für sich, theils mit Beihülfe des Quecksilbers, war schon S. 393, und von der Zersetzung des mit Quecksilber in Berührung befindlichen Ammoniaks S. 394. die Rede. In Beziehung auf die Zersetzung der fixen eigentlichen Alkalien, namentlich Kali und Natron, ist schon bei einer andern Gelegenheit bemerkt worden, dass dazu eine vielplattige Säule erfordert wird; eine zu kräftige, aus grosplattigen Metallen zusammengesetzte Säule ist jedoch deswegen nicht gut anwendbar, weil dann wegen der starken Hitze, die sich entwickelt, das ausgeschiedene Metall im Augenblick seiner Entstehung wieder verbrennt. — Dass die alka-

lischen Erden nur mit Beihülfe des Quecksilbers durch die Säule zersetzt werden können, ist S. 394. bemerkt worden.

Das reine concentrirte wässrige Ammoniak leitet die El. sehr schlecht, und wird daher schwierig zersetzt. Wird aber schwefelsaures Ammoniak darinn aufgelöst, so geht nach Faraday die Zersetzung sehr gut von statten; der Stickstoff wird fast, in einigen Fällen ganz rein, am positiven, der Wasserstoff am negativen Pol entwickelt. Aber auch hier ist die Zersetzung keine unmittelbare Wirkung des elektrischen Stroms, sondern ein bloß secundärer Effect. Befindet sich nemlich wässriges Ammoniak am negativen und Wasser am positiven Pol, so erhält man nach Davy kein Stickgas mehr, weil jetzt kein Sauerstoff zum Ammoniak übergeführt werden kann, sondern bloß Wasserstoffgas und Sauerstoffgas in den zur Wasserbildung erforderlichen Verhältnissen.

Von der Zersetzung der Salze durch die Säule war zwar schon bei den überführenden Wirkungen im Allgemeinen die Rede, wo wir gesehen haben, dass sich die Säure zum positiven, die Basis zum negativen Pol hin begibt. Hier will ich noch einige Bemerkungen hinzufügen, die sich auf einzelne Fälle beziehen. Wenn die Basis des Salzes ein Alkali oder eine Erde ist, so wird sie sich unverändert am negativen Pol ausscheiden, und der Wasserstoff des zugleich zersetzten Wassers wird sich an demselben Pol als Wasserstoffgas entwickeln; ist dagegen die Basis ein schweres Metalloxyd, so wird zwar in gewissen Fällen auch dann, namentlich wenn die Verwandtschaft des Metalls zu dem Sauerstoff eine sehr grosse, oder wenn die Wirkung der Säule schwach ist, das Oxyd unzersetzt um den negativen Pol angesammelt bleiben: in der Regel aber wird der Wasserstoff des zersetzten Wassers zur Reduction des daselbst angesammelten Oxyds verwandt werden, man wird eine Ausscheidung von regulinischem Metall, anstatt eines Niederschlags von

Metalloxyd, aber keine oder eine geschwächte Entbindung von Wasserstoffgas erhalten. Die Basis der im Wasser gelösten alkalischen Salze wird nur dann in Metall und Sauerstoff zersetzt, wenn sich am negativen Pol Quecksilber befindet, mit welchem sich das reducirte Metall amalgamiren kann, und durch welches dasselbe gegen Oxydation geschützt wird. Eine aus einem Salz am positiven Pol ausgeschiedene Sauerstoffsäure scheint nur dann eine Zersetzung zu erleiden, wenn es eine metallische Säure z. B. Arseniksäure, Molybdänsäure ist. Die am positiven Pol ausgeschiedene Wasserstoffsäure eines Salzes dagegen wird ganz oder zum Theil von dem an demselben Pol gleichzeitig ausgeschiedenen Sauerstoff zersetzt, und das Radical derselben wird entweder in Freiheit gesetzt oder verbindet sich mit dem Metall des Polardrahts.

Es verdient noch bemerkt zu werden, dass wenn man ein saures Salz der Zersetzung unterwirft, dasselbe zuerst in Säure und neutrales Salz zersetzt wird, und erst nachher die Zersetzung des neutralen Salzes in Säure und Basis erfolgt, wornach man ein saures Salz nicht schlechtweg als aus Säure und Basis, sondern zunächst als aus Säure und neutralem Salz zusammengesetzt zu betrachten haben würde.

Auch solche Salze, die schwer oder gar nicht im Wasser löslich sind, können bei hinlänglicher Befeuchtung mit Wasser durch die Säule zersetzt werden; ja selbst die Glasröhren, in denen das Wasser eingeschlossen wird, geben hiebei Bestandtheile aus ihrer Substanz her.

Bei den bisher angeführten Zersetzungen der Körper durch die voltasche Säule war entweder Wasser selbst der der Zersetzung unterworfenen Körper, oder wurden in der Regel die zu zersetzenden Körper mittelst Wassers in den flüssigen Zustand versetzt. Da somit immer Wasser mit im Spiel war, so musste dadurch der Erfolg in vielen Fällen complicirt werden, dass sich die Bestandtheile des Wassers mit

den Bestandtheilen des Körpers, dessen Zersetzung beabsichtigt wird, verbunden. Ausserdem konnten solche Sauerstoff-Verbindungen, deren Radical das Wasser zersetzt, unter diesen Umständen keine Zersetzung erleiden. Die im Wasser löslichen Chlor,- Brom,- Jod,- Fluor,- Schwefel-Metalle z. B. können in ihrem im Wasser gelösten Zustand nicht in Radical und Metall zersetzt werden, weil, vermöge der gleichzeitigen Zersetzung des Wassers, Wasserstoffsäuren und Metalloxyde gebildet werden; im Wasser gelöste Alkalien können schon desswegen nicht zersetzt werden, weil die Metalle derselben das Wasser zersetzen. Ausserdem wird die Kraft der Kette grösstentheils durch die Zersetzung des Wassers consumirt und muss auch schon aus dem Grunde bedeutend geschwächt werden, weil das Wasser ein sehr schlechter El. Leiter ist.

Wir haben aber oben S. 629. gesehen, dass die meisten Körper, die in ihrem starren Zustand Nichtleiter der El. sind, zu Leitern werden, wenn sie durch die Wärme in den tropfbar-flüssigen Zustand versetzt werden, und dann werden sie auch *in der Regel* durch die voltasche Säule zersetzt, wenn sie überhaupt einer Zersetzung fähig, d. h. zusammengesetzt sind, und es ist bemerkenswerth, dass gerade die nicht-metallischen Elemente, Schwefel und Phosphor, die mithin keiner Zersetzung fähig sind, und die im starren Zustand die El. nicht leiten, auch im flüssigen Zustand nicht zu Leitern werden.

Diese Thatsache muss zu äusserst wichtigen Resultaten für die Chemie führen, und es lässt sich voraussehen, dass viele Elemente, deren Darstellung bisher sehr umständlich war, mit leichter Mühe auf die Weise werden darstellbar seyn, dass man *durch Wärme schmelzbare* Verbindungen derselben in den Kreis der Kette bringt. Bereits hat Faraday nachgewiesen, dass eine Menge von Oxyden, Chloriden, Jodiden, Fluoriden, Cyaniden, Sulphureten, Salzen, in ihrem

durch Feuer hervorgebrachten tropfbar-flüssigen Zustand zu Leitern werden und dann eine Zersetzung in ihre Bestandtheile erleiden, wenn sie in den Kreis der Kette gebracht werden; namentlich hat er nachgewiesen, dass die Metalle der Alkalien durch Zersetzung ihrer geschmolzenen Chlorverbindungen erhalten werden können, und es wird daher höchst wahrscheinlich eine leichte Methode sich auffinden lassen, die Metalle der Alkalien und Erden mittelst der voltaschen Säule in grösseren Mengen zu erhalten.

Uebrigens werden nicht alle Verbindungen, die im starren Zustand Nichtleiter sind, in tropfbar-flüssigem Zustand zu Leitern, und solche Verbindungen werden dann auch nicht im Kreis der Kette zersetzt. Hicher gehören Jodschwefel, Zinniodid, Operment, Realgar, Eisessig, Zucker, Harz u. s. f.

Auch gibt es eine Substanz (und vielleicht entdeckt man deren mehrere) — das Quecksilberiodid —, die in starrem Zustand ein Nichtleiter, in flüssigem ein Leiter ist, und die in diesem letztern Zustand dennoch keine Zersetzung erleidet.

Theorie der durch die voltasche Säule bewirkten Zersetzungen chemisch verbundener Körper.

Ueber die Ursache der elektrochemischen Zersetzung sind verschiedene Hypothesen aufgestellt worden, von denen ich mich hier begnüge die wichtigsten namhaft zu machen.

1) *Theorie von Biot.*

Wenn die isolirten Pole einer Säule durch einen unvollkommenen Leiter, z. B. einen langen mit Wasser befeuchteten Papierstreifen oder eine befeuchtete hanfene Schnur in Verbindung gesetzt werden, so zeigen sie freie El., die sich in den schliessenden feuchten Leiter hinein bis auf eine gewisse Entfernung hin, mit von den Polen an abnehmender Stärke, erstreckt (vergl. S. 720.). So stellt sich nun Biot vor, dass sich die ganze zwischen die beiden Pole eingebrachte Flüssigkeit, die durch die Einwirkung des Stroms zersetzt werden soll, in zwei Portionen theile, die in einem entgegengesetzt elektrischen Zustand sich befinden, nemlich die mit dem positiven Pol in Verbindung stehende Hälfte in dem positiven, die mit dem negativen Pol in Verbindung stehende in dem negativen Zustand. Biot unternimmt es nicht, eine Erklärung davon zu geben, warum überhaupt eine Zersetzung eines zusammengesetzten Körpers unter dem Einfluss des Stroms erfolge: werde aber einmal die Zersetzung eines solchen als wirklich erfolgt angenommen, so lässt sich nach ihm die Erscheinung des Ueberführens aus der ungleichen Vertheilung der beiden Elektricitäten in dem leitenden Mittel vollkommen genügend erklären. Wenn z. B. ein Salztheilchen am negativen Pol zersetzt wird, so nimmt er an, dass das Säuretheilchen desselben einen stärker negativ-elektrischen Zustand erlange, als die umgebenden unzersetzten Theilchen und daher aus ihnen zu der gegen den positiven Pol hin liegenden Portion der Flüssigkeit fort-

gestossen werde, wohin es auch von diesem Pole selbst und von den ihn umgebenden Theilchen der positiven *unzeretzten* Flüssigkeit gezogen werde.

Nach dieser Theorie findet die Zersetzung an beiden Polen bei bestimmten Portionen der Flüssigkeit statt, durchaus aber nicht bei den dazwischen liegenden Theilchen. Die letzteren dienen bloß als unvollkommene Leiter, welche, indem sie einen elektrischen Zustand annehmen, die an den Polen stärker elektrisirten Theilchen vermöge einer Reihe gewöhnlicher elektrischer Anziehungen und Abstossungen in entgegengesetzten Richtungen durch sich hintreiben.

Diese Theorie, welche, wie man sieht, die Ursache der Zersetzung selbst nicht erklärt, sondern bloß von der Ursache der Ueberführung Rechenschaft zu geben sucht, ist schon desswegen unhaltbar, weil sie diese Ursache von der elektrischen *Spannung* an den Polen abhängig macht, d. h. von derjenigen Elektrizität, welche auf das Elektrometer wirkt, ohne dem elektrischen *Strom*, der (in der Hypothese von zweierlei Arten von elektrischen Flüssigkeiten) aus der ununterbrochen erfolgenden Neutralisation der beiden entgegengesetzten Elektrizitäten hervorgeht, einen unmittelbaren Antheil an den Wirkungen zuzuerkennen. Es ist aber eine allgemein bekannte Thatsache, dass die Ueberführung, so wie die elektrochemische Zersetzung überhaupt, gerade durch die in Strömung befindliche El. bedingt ist, und dass sie in einem um so stärkeren Grade erfolgt, je besser leitend die zu zersetzende Flüssigkeit ist, d. h. je vollständiger die Neutralisation der von den Polen in die Flüssigkeit eintretenden Elektrizitäten in dieser Flüssigkeit vor sich geht, je weniger also freie (Spannungs) Elektrizität an den Polen selbst zum Vorschein kommt, je weniger El. durch ein solches freies Auftreten an den Polen für die Strömung verloren geht.

2) *Theorie von De la Rive.*

De la Rive nimmt an, die Zersetzung erfolge vermöge einer Affinität, welche die beiden entgegengesetzten Ströme gegen die beiden Bestandtheile der Verbindung äusern. Nach ihm geht die Zersetzung der Flüssigkeit blos in der Nähe der beiden Pole vor sich, wo die entgegengesetzten elektrischen Ströme in die Flüssigkeit eintreten. Die Zersetzung des Wassers z. B. geschieht auf folgende Weise. Der vom positiven Pol aus in das Wasser eintretende positive Strom hat eine Affinität zu dem Wasserstoff, er entzieht den in der Nähe dieses Pols liegenden Wassertheilchen den Wasserstoff, verbindet sich mit demselben, nimmt ihn, indem er den Sauerstoff in Freiheit setzt, der als Gas sich entwickelt, gleichsam auf seinen Rücken, und führt ihn unsichtbar durch die ganze zwischen beiden Polen gelegene Flüssigkeitsstrecke hindurch bis zu dem negativen Pol hin. Dort angekommen ist der Strom genöthigt, sich seiner ponderablen Bürde zu entledigen, die er in das starre Metall, das nur allein dem imponderablen Strom den Durchgang erlaubt, nicht hineinzuführen vermag. Daher entwickelt sich der Wasserstoff der am positiven Pol zersetzt werdenden Wassertheilchen am negativen Pol, während ihr Sauerstoff am positiven Pol zum Vorschein kommt. Ganz auf gleiche Weise verbindet sich der vom negativen Pol aus eintretende negative Strom mit dem Sauerstoff der in der Nähe dieses Pols befindlichen Wassertheile, und setzt diesen Sauerstoff, indem er den Wasserstoff derselben am negativen Pol in Freiheit setzt, am positiven Pol ab.

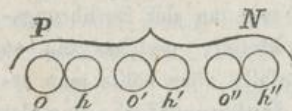
Nach dieser Theorie werden daher blos die in der Nähe der Pole befindlichen Flüssigkeitstheilchen zersetzt; die entfernter liegenden Theilchen bleiben ungeändert, und dienen blos zur Leitung der beiden von den Polen aus in entgegengesetzter Richtung gehenden Ströme von Elektrizität und ponderabler Substanz,

Diese poëtische Hypothese ist jedoch mit den S. 822. ff. angeführten Thatsachen unvereinbar. Wenn man zugeben will, dass der elektrische Strom, nicht aber die von ihm fortgeführte Substanz in das Metall eindringen könne, so sollte man erwarten, dass wenn der Strom mit seiner Bürde an der Grenze zwischen Flüssigkeit und Luft anlangt, er durch diese hindurch die Substanz wohl zu führen vermöchte; aber er setzt sie (vergl. S. 826. 823.) eben so gut an der Berührungsfläche zwischen Flüssigkeit und Luft, die ein so schlechter El. Leiter ist, wie an der Berührungsfläche zwischen Flüssigkeit und Metall, welches ein so guter El. Leiter ist, ab. Jedenfalls aber sollte man erwarten, dass der Strom an der Berührungsfläche von der zersetzt werdenden Flüssigkeit und von Wasser die von ihm fortgeführte Substanz *nie* absetzte, weil das Wasser vermöge seines Flüssigkeitszustandes eben so wenig als die zersetzt werdende Flüssigkeit dem Durchgang des mit der Substanz verbundenen Stroms ein Hinderniss in den Weg legen sollte, und in der That demselben *in den gewöhnlichen Fällen* (wie z. B., wenn Wasser selbst, oder ein Salz, dessen Säure und Basis im Wasser löslich ist, zersetzt wird) kein Hinderniss entgegensetzt. In dem S. 822. ff. beschriebenen Versuch gestattet jedoch das Wasser dem Strom nicht, die mit ihm nach dieser Theorie verbundene Bittererde bis zu dem metallischen Pol hin fortzuführen,

3) *Theorie von Grotthuss,*

Grotthuss hat eine Hypothese aufgestellt, die sich des Beifalls der Physiker in hohem Grade zu erfreuen hatte. Er betrachtet die Säule als einen elektrischen Magnet, d. h. als ein *anziehendes Agens*, bei welchem die Pole *anziehende* und *abstossende* Kräfte ausüben. Der Pol, von dem die negative El. ausgeht, zieht Wasserstoff an und stösst Sauerstoff ab, während der, von welchem die posi-

tive El. ausgeht, Sauerstoff anzieht und Wasserstoff abstösst, so dass z. B. jedes der Elemente eines Wassertheilchens einer anziehenden und einer abstossenden Kraft, die in entgegengesetzten Richtungen wirken, ausgesetzt ist. Da der Sauerstoff vom positiven, der Wasserstoff vom negativen Pol angezogen werde, so müsse man schliessen, dass jeder dieser beiden Stoffe im Augenblicke seiner Entstehung einen elektrogalvanischen Zustand annehme, der dem des Pols, durch welchen er angezogen wird, entgegengesetzt ist.



Betrachtet man z. B. einen Wasserfaden, der aus 3 zwischen dem positiven Pol P und dem negativen Pol N befindlichen Wassertheilchen besteht, und bezeichnet den Sauerstoff dieser Wassertheilchen durch o, o', o'' , den Wasserstoff durch h, h', h'' , so wird, wenn der Sauerstoff o des ersten Wassertheilchens, angezogen durch den positiven Pol, in den Zustand von Sauerstoffgas übergeht, der Wasserstoff h dieses Theilchens das ähnliche h' des zweiten Wassertheilchens zurückstossen und sich mit dem Sauerstoff o' desselben verbinden; zugleich stösst das zurückgestossene h' das ähnliche h'' des dritten Wassertheilchens zurück und verbindet sich mit dem Sauerstoff o'' dieses Theilchens, dessen Wasserstoff h'' , weil es in unmittelbarer Berührung mit dem negativen Pol sich befindet, den gasförmigen Zustand annehmen muss. Während dieser ganzen Wirkung liefern daher blos die Theilchen des Wassers Gas, die an den Enden der leitenden Wasserfäden liegen, während alle andern, die zwischen ihnen liegen, blos wechselseitig ihre Elemente umtauschen, ohne ihre Natur zu verändern, und zwar wird von dem am positiven Pol liegenden Wassertheilchen blos der Sauerstoff, von dem am negativen Pol liegenden blos der Wasserstoff in Gas verwandelt.

Nach dieser Theorie müssen durch einen nicht weiter

erklärten Einfluss der Säule die Bestandtheile der zersetzenden Körper, z. B. des Wassers, erst entgegengesetzt elektrisch werden, um sich dann von einander zu trennen.

Noch einfacher stellt sich diese Theorie heraus, wenn man die Ursache der chemischen Verwandtschaft in eine elektrische Anziehung der mit entgegengesetzten Elektricitäten beladenen Bestandtheile der Körper setzt, wenn man z. B. annimmt, die Verbindung des Wasserstoffs mit dem Sauerstoff zu Wasser beruhe auf einer elektrischen Anziehung des positiv elektrischen Wasserstoffs gegen den negativ elektrischen Sauerstoff. Jeder binär zusammengesetzte Körper besteht dann aus einem positiven und einem negativen Theilchen, und die erste Wirkung der Säulenpole auf die Schichten von Flüssigkeit, auf welche sich ihre Anziehung und Abstossung erstreckt, muss die seyn, dass sie die aus einem positiven und negativen Theilchen zusammengesetzten Theilchen derselben in eine solche gemeinsame Lage kehrt, in welcher ihr negatives Theilchen nach dem positiven, ihr positives nach dem negativen Pol gewendet ist. Die den Säuleppolen zunächst liegenden Schichten der Flüssigkeit erhalten daher eine solche Anordnung ihrer Theilchen, dass sie die Pole selbst gleichsam fortsetzen, indem sie auf die ihnen nun zunächst liegenden Flüssigkeitstheilchen eine Wirkung ganz derselben Art äussern, als sie von den Säulenpolen aus unmittelbar erfahren. Die Wirkung müsste jedoch nach dieser Theorie, welche die Zersetzungen von einer Anziehungskraft der Pole ableitet, von den Polen gegen die Mitte der Flüssigkeit zu abnehmen, und Grotthuss betrachtet wirklich die Pole als Mittelpunkte von anziehenden und abstossenden Kräften, deren Wirkung auf ein in der Bahn des elektrischen Stromes liegendes Theilchen einer binären Verbindung im umgekehrten Verhältniss des Quadrats der Entfernung stehe, in welcher sie ausgeübt wird.

Aus den S. 822. 825. beschriebenen Versuchen Faraday's

erhellte aber, dass die elektrochemische Zersetzung nicht von irgend einer directen Anziehung oder Abstossung der Pole (sofern man darunter die metallischen Enden entweder der voltaischen Säule oder des Apparats der gewöhnlichen Elektrisirmaschine versteht) auf die sie berührenden oder ihnen benachbarten Elemente, wie dieses die Theorie von Grotthuss voraussetzt, abhänge, sondern dass sich die Bestandtheile eines Körpers unter gewissen Umständen auch an der Berührungsfläche der zersetzt werdenden Substanz mit *Wasser* oder mit *Luft* ausscheiden. Man könnte freilich sagen, dass in solchen Fällen die Flächen von Luft oder von Wasser, welche die zersetzt werdende Substanz berühren, zu Polen werden, und als solche anziehende Kräfte ausüben: eine solche Behauptung erscheint jedoch bei der grossen Verschiedenheit zwischen Metallen, Wasser und Luft in elektrischer Beziehung (da die Metalle vortreffliche Leiter, aber unzersetzbar sind, das Wasser ein Leiter und zersetzbar, und die Luft ein sehr schlechter Leiter ist, und nicht zersetzt wird) sehr gezwungen.

Nach der Theorie von Grotthuss müsste die elektrische Anziehung der Pole stärker seyn, als sehr starke, wo nicht die stärksten chemischen Anziehungen, wie sie z. B. zwischen Sauerstoff und Wasserstoff, Chlor und Natrium, Säure und Alkali statt findet, was bei dem gegenwärtigen Zustand unseres Wissens sehr unwahrscheinlich scheint.

Die Theorie von Grotthuss erklärt ferner nicht, warum in vielen Fällen die ausgeschiedenen Bestandtheile nicht an den Polen *zurückgehalten* werden. Wenn ein Stück Platin durch irgend ein Mittel so viel Kraft erhält, dass es ein Wasserstofftheilchen von dem unmittelbar zuvor mit ihm verbundenen Sauerstofftheilchen abtrennen und anziehen kann, so sieht man nicht ein, warum dasselbe nicht auch, analog mit allen gewöhnlichen Anziehungskräften, wie die der Schwere, des Magnets, der Cohäsion, chemischen Ver-

wandtschaft, das von ihm kurz zuvor aus der Ferne und aus einer Verbindung aufgenommene Theilchen *zurückhalten* sollte. Und doch thut es dieses nicht, sondern lässt es ungehindert entweichen. Diese Erscheinung hängt auch nicht davon ab, dass das Theilchen Gasform annimmt, denn Säuren und Alkalien z. B. behalten gleichfalls die Freiheit, sich in der den Pol umgebenden Flüssigkeit zu verbreiten, und zeigen kein besonderes Bestreben, sich mit dem Pol zu verbinden, oder sich ihm anzuhängen. Wenn in einer Menge von Fällen eine Verbindung mit dem Pole statt findet, so erklären diese die Fälle der Nichtverbindung nicht, und daher auch nicht das allgemeine Princip der Zersetzung.

Wenn endlich die Zersetzung erfolgen sollte vermöge anziehender und abstossender Kräfte, die von den Polen ausgehen, so sollten diese Kräfte, wie dieses Grotthuss auch wirklich annimmt, von den Polen gegen die Mitte der Flüssigkeit zu abnehmen. Dieses ist jedoch nach den Versuchen von Faraday nicht der Fall, vielmehr findet man, wenn der Versuch mit der nöthigen Umsicht angestellt wird, dass die Kraft des Stroms in der ganzen Strecke der zersetzt werdenden Flüssigkeit die gleiche ist. Wenn nemlich die Multiplicatordrähte in Platten endigen, und diese in verdünnte Säure getaucht sind, welche in einem regelmässig geförmten rechteckigen und an beiden Enden durch Pole *von gleichem Querschnitt wie die Flüssigkeit* mit der voltaschen Säule verbundenen Glastrog enthalten ist, so wird ein Theil der Elektricität durch den Multiplicator gehen und eine gewisse Ablenkung bewirken. Wenn nun die Platten des Multiplicators immer in derselben Entfernung von einander und von den Seiten des Trogs gehalten werden, wenn sie stets einander parallel und gleichförmig in Bezug auf die Flüssigkeit gestellt sind, *so wird der Multiplicator, seine Platten mögen nahe der Mitte der zersetzt werdenden Lösung oder nahe den Enden derselben einge-*

taucht seyn, doch immer dieselbe Ablenkung, und folglich dieselbe elektrische Wirkung anzeigen.

Allerdings würde man ein ganz anderes Resultat erhalten, wenn die Weite der zersetzt werdenden Flüssigkeit variirt, wie es immer der Fall ist, wenn bloss Drähte oder Platten als Pole in eine Lösung getaucht oder von dieser rings umgeben sind. Die Kraft des Stroms wird sich dann verändern, je nachdem der Abstand von den Polen sich verändert, je nachdem das Theilchen sich gerade zwischen den Polen, oder mehr oder weniger von der die Pole verbindenden geraden Linie entfernt, jedoch in der Ebene, deren sämtliche Punkte von den Wänden des Gefässes gleich weit abstehen, sich befindet, oder gar je nachdem es den Seiten des Gefässes näher oder ferner liegt, oder die Gestalt des Gefässes selbst sich ändert.

4) *Theorie von Faraday.*

Die bisher aufgestellten Theorien der elektrochemischen Zersetzung sind, wie wir gesehen haben, mit den von Faraday entdeckten Thatsachen mehr oder weniger unvereinbar, folglich zu verwerfen. Die von Faraday aufgestellte Theorie ist eine Modification der Theorie von Grotthuss, welche durch die von Faraday entdeckten Thatsachen nöthig geworden ist. Sie ist, wie man sehen wird, ein reiner Ausdruck der Thatsachen.

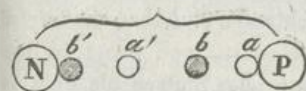
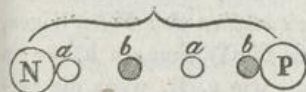
Was zuvörderst den elektrischen *Strom* betrifft, so betrachtet Faraday diesen (sofern es wenigstens, blos nach den Thatsachen zu urtheilen, nicht den geringsten Grund gebe, denselben als etwas Zusammengesetztes oder Complicirtes zu betrachten, da er niemals in einfachere oder elementare Wesen zerlegt worden sey) *als die Axe einer Kraft, die nach entgegengesetzten Richtungen genau gleich starke aber entgegengesetzte Wirkungen ausübt.* Die elektrochemische Zersetzung wird nach ihm durch eine in der Richtung des Stroms ausgeübte *innere Corpuscular-Action* hervorgebracht, durch eine Kraft, die entweder der gewöhn-

lichen chemischen Affinität der vorhandenen Körper hinzutritt, oder dieser Richtung verleiht. Der sich zersetzende Körper kann betrachtet werden als eine Masse wirkender Theilchen, von denen alle die, welche in dem Laufe des elektrischen Stromes liegen, zu der Endwirkung beitragen. Dadurch, dass die gewöhnliche chemische Affinität durch den Einfluss des elektrischen Stroms, parallel seinem Laufe, in der einen Richtung verringert, oder theilweise neutralisirt, und in der andern verstärkt und unterstützt wird, geschieht es, dass die verbundenen Theilchen eine Neigung haben, entgegengesetzte Wege einzuschlagen. Der Effect hängt nach dieser Ansicht Faraday's wesentlich ab von der entgegengesetzten chemischen Affinität der Theilchen entgegengesetzter Art. Die Theilchen a , \bar{a}

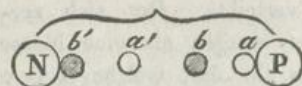
können nicht anders von einem Pol N zu dem andern Pol P übergeführt werden, als wenn sie Theilchen b , \bar{b} der entgegengesetzten Art finden, welche bereit sind, in entgegengesetzter Richtung zu wandern; denn es ist nur ihre gesteigerte Affinität zu solchen Theilchen, verbunden mit der geschwächten Affinität zu den auf ihrem Wege hinter ihnen liegenden, wodurch sie vorwärts getrieben werden; und wenn ein

Theilchen \bar{a} an dem Pole anlangt, wird es ausgestossen oder in Freiheit gesetzt, weil das Theilchen b , mit dem es

einen Augenblick zuvor in Verbindung war, unter der überführenden Wirkung des Stroms eine grössere Verwandtschaft hat zu dem in seinem Wege vor ihm liegenden Theilchen a' als zu dem Theilchen \bar{a} , zu welchem seine Verwandtschaft geschwächt worden ist. So lange man daher nur ein einziges zusammengesetztes Theilchen betrachtet, kann man den Fall einer gewöhnlichen chemischen Zer-



setzung analog betrachten, d. h., man kann sich denken,



a werde durch die überwiegende Verwandtschaft von a' zu b aus der Verbindung ab ausgetrieben, und a' bekomme die-

se höhere Verwandtschaft durch die relative Lage, welche $a'b$ und a in Bezug auf die Richtung der Axe der von dem Strome herbeigeführten elektrischen Kraft einnehmen. Da aber alle zusammengesetzten Theilchen im Laufe des Stroms, mit Ausnahme der die Pole unmittelbar berührenden, gemeinschaftlich wirken und aus elementaren Theilchen bestehen, welche, während sie nach einer Richtung hin austreiben, nach der andern ausgetrieben werden, so wird der Fall verwickelter, jedoch nicht schwieriger zu begreifen.

Diese Theorie setzt nicht Voraus, dass die thätigen Theilchen *in einer geraden Linie zwischen den Polen* liegen, und in der That sieht man, dass die Wirkungen häufig in *schiefen* Richtungen statt finden, wie z. B. wenn die zersetzte werdende Flüssigkeit in zwei durch befeuchtete Amianthstreifen verbundenen Gefässen sich befindet, oder wenn ein Metallgefäss die Lösung enthält und den einen Pol bildet, während eine blossé Spitze oder ein Draht als anderer Pol dient. Die Wirkungslinien, welche man als Repräsentanten der elektrischen Ströme ansehen kann, die eine zersetzte werdende Flüssigkeit durchlaufen, haben in vielen Fällen eine sehr unregelmässige Gestalt, und selbst in dem einfachsten Fall, wo zwei Drähte oder Spitzen als Pole in einen Tropfen oder eine grössere Portion einer Flüssigkeit eingetaucht sind, müssen diese Linien von den Polen aus rasch divergiren, und die Richtung, in welcher die chemische Verwandtschaft zwischen den Theilchen die stärkste Abänderung erleidet, wird sich mit der Richtung dieser Linien verändern und beständig mit ihnen übereinstimmen. Die Theorie nimmt an, dass zwei Theilchen in ihren gewöhnlichen

lichen chemischen Beziehungen zu einander nicht gestört werden, wenn sie gegen das ihnen benachbarte Stück des elektrischen Stroms *in einer senkrechten Linie* liegen, dagegen in ihrer Verwandtschaft erhöht werden, wenn ihre Verbindungslinie nach einer Seite hin gegen den Strom neigt; geschwächt, wenn diese Linie nach der andern Seite hin neigt; und endlich, dass der Effect ein Maximum ist, wenn die Linie dem Strome parallel liegt.

Faraday denkt sich also die Effecte entsprungen aus *inneren*, der in Zersetzung begriffenen Substanz angehöri- gen Kräften, als eine Folge einer durch den elektrischen Strom hervorgebrachten Abänderung der chemischen Verwandtschaft der in oder neben der Bahn des Stroms liegenden Theilchen, durch welche diese das Vermögen erlangen, in einer Richtung stärker als in der andern zu wirken, demgemäss durch eine Reihe folgender Zersetzungen und Wiederzusammensetzungen in entgegengesetzten Richtungen fortgeführt und endlich an den in Richtung des Stromes liegenden Grenzen des in Zersetzung begriffenen Körpers ausgetrieben oder ausgeschlossen werden, und dieses in grösserer oder geringerer Menge, je nachdem der Strom mehr oder weniger stark ist. Die Theorie Faraday's stimmt daher mit der ursprünglich von Grotthuss aufgestellten in dem Hauptpunkte überein, dass nach der einen wie nach der andern die Ueberführungen in Folge von Zersetzungen und Wiederzusammensetzungen statt findend angenommen werden; sie unterscheidet sich jedoch von letzterer dadurch, dass sie die Effecte nicht sowohl von *äusserlichen* Kräften, nicht von einer Anziehungskraft der Pole abhängig macht, wie die Theorie von Grotthuss, sondern vielmehr von *inneren*, der zersetzt werdenden Substanz selbst inhaerirenden Kräften, so dass es in dieser Faradayschen Theorie angemessener ist, von dem zersetzt werdenden Körper in Bezug auf den durch ihn gehenden Strom zu sprechen, als in Bezug auf die mit

ihm in Berührung stehenden sogenannten Pole, und demgemäss zu sagen, dass, während der Zersetzung, Sauerstoff, Chlor, Säuren u. s. f. zu dem *negativen Ende*, und verbrennliche Stoffe, Metalle, Salzbasen u. s. f. zu dem *positiven Ende* der zersetzenden Substanz übergeführt werden. Das negative Ende der zwischen die sogenannten Pole eingeschobenen, zersetzt werdenden Flüssigkeitsstrecke ist nemlich das an den *positiven* Pol grenzende Ende derselben, und das positive Ende das an den *negativen* Pol grenzende; die Pole sind keine Mittelpunkte der Anziehung und Abstossung, wie in der Theorie von Grotthuss: sie sind blos die Thüre, durch welche die Elektricität zu der zersetzenden Substanz ein- oder austritt; sie begrenzen die Ausdehnung jener Substanz in dem Laufe des elektrischen Stroms, sind die Enden derselben in dieser Richtung; und deshalb gehen die Elemente bis dahin und nicht weiter. *Metalle* sind vortreffliche Pole, weil sie die El. sehr gut leiten, sich mit den gewöhnlich der Einwirkung des Stroms ausgesetzten Substanzen nicht mischen, starr sind, und die Gelegenheit darbieten, solche zu wählen, auf welche die gewöhnlichen Substanzen keine chemische Action ausüben. *Wasser* ist, (wenige Fälle, wie die Zersetzung der schwefelsauren Bittererde S. 822., ausgenommen) schwierig als Pol anzuwenden, weil es eine geringe Leitungsfähigkeit für den Strom besitzt, sich mit den meisten Substanzen vermischt und hinsichtlich der chemischen Verwandtschaft in Beziehung zu ihnen steht. Es besteht aus Elementen, welche in ihren elektrischen und chemischen Beziehungen einander direct und stark entgegengesetzt sind. Daher gibt es nur wenige Substanzen, welche nicht durch chemische Verwandtschaft in Beziehung kämen zum Wasser oder zu einem seiner Elemente; und desswegen wird die Uebertragung der Unzahl von Körpern, welche sich, in Wasser gelöst, in die Bahn des elektrischen Stromes bringen lassen,

begleitet oder unterstützt durch die Uebertragung des Wassers oder seiner Elemente. Das ist der Grund, warum die abgeschiedenen Substanzen so selten an der Vorderfläche des Wassers liegen bleiben und warum also das Wasser nicht die gewöhnlichen Dienste eines Pols verrichtet. *Luft* und *einige Gase* sind zwar von letzterem Uebelstand frei, können aber, wegen ihrer ausserordentlich schwachen Leitungsfähigkeit bei dem mit so geringer Spannung begabten voltaschen Apparat nicht angewandt werden. Ihr Gebrauch zu Polen ist dadurch sehr beschränkt und findet blos in wenigen Fällen bei der mit einer starken Spannung begabten gemeinen Maschinen-Elektricität, welche vermöge dieser Spannung den Widerstand der schlechten Leitung zu überwinden vermag, statt, denn der voltasche Apparat ist der einzige, welcher eine hinreichende Menge von El. liefert, um mit Leichtigkeit eine elektrochemische Zersetzung zu bewirken.

Wo die Pole von der Art sind, dass sie durch die ausgeschiedenen Substanzen entweder blos in Folge ihrer natürlichen oder vermöge der durch den elektrischen Strom erhöhten Beziehung zu ihnen eine chemische Einwirkung erleiden, werden sie angefressen und die aufgelösten Theile derselben sind der Uebertragung unterworfen, ganz wie die Theile des ursprünglich in Zersetzung genommenen Körpers. Platin z. B., als positiver und negativer Pol in eine Lösung von schwefelsaurem Natron getaucht, hat keine Verwandtschaft zu den ausgeschiedenen Körpern, Sauerstoff, Wasserstoff, Schwefelsäure und Natron, und ermangelt der Eigenschaft, sich mit ihnen zu verbinden oder sie zurückzuhalten. Werden dagegen Platindrähte in geschmolzenes Chlorblei getaucht, so erscheint metallisches Blei am sogenannten negativen Pol; am positiven Pol tritt Chlor auf, welches theils in Freiheit gesetzt, theils mit dem Platin verbunden wird. Das gebildete Platinchlorid, als löslich im Bleichlorid, ist auch der Zersetzung unterworfen, und so

wird das Platin selbst allmählig durch die in Zersetzung begriffene Substanz fortgeführt und neben dem Blei am negativen Pol gefunden. — Schmilzt man auf einem Stücke Glas Chlorsilber und taucht darein zwei Silberdrähte, welche die Pole einer voltaschen Säule bilden, so wird am negativen Pol viel Silber ausgeschieden und am positiven Pol eben so viel Silber aufgelöst, denn es entweicht kein Chlor, es wird daher eben so viel Chlorsilber wieder gebildet, als zersetzt wird. Man kann den negativen Draht aus den geschmolzenen Kügelchen herausziehen, weil das an diesem Draht reducirte Silber als Fortsetzung des Poles dient, und auf diese Weise einen 5—6 Zoll langen Draht oder Faden reducirten Silbers erzeugen. Weil aber gleichzeitig das Silber des positiven Pols von dem sich daselbst hinbegebenden Chlor aufgelöst wird, so muss man den positiven Draht fortwährend einsenken, wie er wegschmilzt.

Dass die Ueberführung in den Fällen nicht statt findet, wo eine unauf lösliche Verbindung gebildet wird (vergl. S. 821.) erklärt sich aus dem oben S. 629. angeführten Gesetz, nach welchem der flüssige Zustand so allgemein zur Leitung der El. erfordert wird. Schwefelsäure z. B. kann vom negativen zum positiven Pol durch in einem Zwischengefäss befindlichen Baryt desswegen nicht geführt werden, weil der starre schwefelsaure Baryt für eine El. von so schwacher Spannung, wie sie die voltasche Säule liefert, ein Nichtleiter ist. Die Beispiele, wo unlösliche Körper, wie Glas, Basalt u. s. f. eine zersetzende Einwirkung von dem Strom erlitten, bilden keine Ausnahme, denn die auf sie gegossenen Flüssigkeiten standen hinsichtlich ihrer chemischen Verwandtschaft in directer Beziehung zu ihnen.

Die oben S. 821. erwähnten Ueberführungen endlich von Säuren durch Alkalien und von Alkalien durch Säuren hindurch finden in dieser Theorie die befriedigendste Erklärung, denn die Ueberführung eines Körpers von einem Pol

zum andern wird ja gerade um so mehr erleichtert, eine je grössere Menge dieser Körper auf seiner Bahn von einem andern Körper vorfindet, zudem er eine bedeutende Verwandtschaft hat, vorausgesetzt, dass die Verbindung, welche beide Körper mit einander bilden, nicht im Wasser unlöslich ist, und dadurch die Ueberführung sistirt wird. Der oben S. 827. ff. angeführte Versuch liefert hiefür einen ganz entscheidenden Beleg.

Ueber die Ursache der chemischen Verwandtschaft selbst hat sich Faraday nicht ausgesprochen. Seine Theorie lässt sich übrigens mit der Hypothese sehr wohl vereinigen, dass die chemische Verwandtschaft auf der Anziehung entgegengesetzt elektrischer Körper beruhe.

Metallfällungen.

Die Erscheinung, dass wenn in eine Metallauflösung ein anderes regulinisches Metall gebracht wird, bisweilen Reduction des aufgelösten Metalloxyds und dagegen Oxydation und Auflösung des hineingestellten Metalles an der Stelle des reducirten erfolgt, wurde schon oben S. 300 und 306. erwähnt, und einem Theil nach als eine galvanische Erscheinung in Anspruch genommen. Diese Reduction des aufgelösten Metalls und die Auflösung des hineingebrachten an der Stelle des reducirten erfolgt in der Regel dann, wenn das hineingebrachte Metall dem aufgelösten in Absicht auf Elektropositivität voransteht, nicht aber dann, wenn das in die Auflösung eines andern gebrachte Metall diesem in Absicht auf Elektronegativität voransteht. Nicht immer jedoch werden die elektronegativen Metalle durch die elektropositiven aus ihren Auflösungen niedergeschlagen, und das Eisen namentlich zeigt in dieser Beziehung bedeutende Anomalien, indem seine Oberfläche gegen gewisse Metallaufösungen, die ein viel negativeres Metall, als es selbst ist, enthalten, sich an verschiedenen Stellen ver-

schieden verhält, an einigen Stellen nemlich Reduction zu bewirken vermag, an andern nicht, oder wenigstens nicht bei gewöhnlicher Temperatur, was auf einen elektrisch differenten Zustand seiner Oberfläche hinweist. Andere dergleichen Metallauflösungen werden sogar unter den gewöhnlichen Umständen gar nicht durch Eisen zersetzt, und es scheint hiebei vorzüglich mit auf die Beschaffenheit der Säure in der zu fällenden Auflösung anzukommen. — So wird z. B. salpetersaures Kupferoxyd leicht von Eisen zersetzt, nicht aber salpetersaures Silberoxyd, ungeachtet das Kupfer dem Silber in der Elektronegativität nachsteht, und ungeachtet das *schwefelsaure* Silberoxyd leicht vom Eisen reducirt wird; so werden ferner einzelne Tropfen einer mässig concentrirten Auflösung von salpetersaurem Kupferoxyd, die man auf metallisches Eisen bringt, durch das Eisen zersetzt und dasselbe überkuppert, während dieses bei andern nicht der Fall ist.

Der erste Niederschlag, der sich an einem elektropositiven, in die Auflösung eines elektronegativen gebrachten Metall bildet, muss nothwendig, wie schon oben bemerkt wurde, auf einer grösseren Verwandtschaft des elektropositiven Metalls zum Sauerstoff beruhen: das positive Metall äussert vermöge seiner grösseren Positivität eine stärkere Anziehung auf den Sauerstoff des aufgelösten Metalls, als das aufgelöste negative Metall, und scheidet daher letzteres aus, um an seine Stelle zu treten. Ist aber einmal dieser erste Niederschlag des gefällten Metalls am fällenden erfolgt, so ist damit zugleich die Bildung einer einfachen Kette gegeben, von welcher das fällende Metall den positiven, das gefällte den negativen Pol bildet, und dieser Umstand bringt eine neue Bedingung zum Fällern mit sich. Die Säure des aufgelösten Salzes und der Sauerstoff des zugleich zersetzt werdenden Wassers begeben sich als die elektronegativen Bestandtheile der Flüssigkeit zum fällenden Metall als dem elektropositiven Pol der Kette und lösen die-

ses auf; das Metalloxyd und der Wasserstoff des Wassers aber zum negativen Pol, und hier schlägt sich das Metall regulinisch nieder, indem das Oxyd durch den Wasserstoff unter Wasserbildung reducirt wird.

Wenn gleich bei diesen Versuchen die Bildung einer einfachen Kette gegeben ist, so ist damit doch nicht bewiesen, dass die Reduction wirklich auch vermöge dieser Bildung erfolge, da es immerhin möglich wäre, dass die grössere Affinität des elektropositiveren Metalls zum Sauerstoff, welche jedenfalls im Anfang die Reduction allein bewirkt, auch im Verlauf des Processes die alleinige Ursache der Reduction seyn könnte. Dass jedoch die Bildung einer einfachen Kette auch ihren Antheil an der erfolgenden Reduction habe, wird dann ersichtlich, wenn man das fallende Metall gleich anfangs mit einem negativeren zur einfachen Kette combinirt, ihm also ursprünglich einen negativen Pol gibt, indem man z. B. ein Silber-, Platin-, oder Goldstück in eine Kupfervitriolauffösung legt, und dann ein Eisenstäbchen hineinführt. So lange das Eisenstäbchen nicht in Berührung mit der negativen Platte kommt, bleibt diese unverändert und nur das Eisenstäbchen überkuppert sich: so wie sie aber von dem Eisenstäbchen berührt wird und sich mithin zur einfachen Kette mit demselben combinirt, sieht man auch sie von der berührten Stelle aus sich überkuppfern, wobei jedoch auch das Eisenstäbchen selbst fortfährt, Kupfer an sich niederzuschlagen, was man erkennt, wenn man es so in die Flüssigkeit neigt, dass eine noch blanke Seite damit in Berührung kommt, zum Beweis, dass auch in den spätern Perioden des Processes das Eisen vermöge seiner grösseren Affinität zum Sauerstoff die Reduction mit bewirken hilft.

Der Zusammenhang der Hülle, mit welcher das gefällte Metall das fallende überzieht, ist sehr locker, oft gleichsam schwammartig, sonst würde es sich auch in der That

nicht begreifen lassen, dass ein Metall, auch nachdem es sich schon ganz mit reducirtem Metall überzogen hat, noch fortfährt die Fällung zu bewirken, weil eine solche Fällung nothwendig voraussetzt, dass ein entsprechender Antheil vom fällenden Metall aufgelöst wird, die Säure aber zu dem fällenden Metall nicht gelangen könnte, wenn die dasselbe umgebende Hülle des gefällten *innig* mit ihm zusammenhängen würde.

Nobili's elektrochemische Figuren.

Wenn man den einen Pol einer Säule in eine Platte, den andern in eine Spitze ausgehen lässt und diese Enden der Pole in der die Säule schliessenden Flüssigkeit nahe einander gegenüberstellt, so erfolgt der Absatz der Bestandtheile aus der Flüssigkeit auf eigenthümliche Weise; es bilden sich verschiedene Figuren, die man, weil Nobili viele Untersuchungen darüber angestellt hat, Nobili's elektrochemische Figuren genannt hat. Ich übergehe die speciellen Thatfachen, da dieser Gegenstand bis jetzt wenigstens kein bedeutendes Resultat für die Theorie geliefert hat.

Elektrochemische Bewegungen.

Weit interessanter sind die Bewegungen von Flüssigkeiten, welche sich unter verschiedenen Umständen einstellen, wenn eine Säule durch eine alkalische, saure oder salzige Flüssigkeit geschlossen wird, die sich in einem Schälchen befindet und zugleich Quecksilber an die Pole gebracht wird, in welches entweder beide Polardrähte getaucht werden, oder bloß einer, indem der andere in die Flüssigkeit geleitet wird, oder welches als Zwischenleiter gebraucht wird, indem man beide Polardrähte in die Flüssigkeit, keinen in das Quecksilber leitet. Weil jedoch diese sogenannten *elektrochemischen Bewegungen* theils die Chemie als solche weniger interessiren, theils ihrem Wesen nach

nicht hinlänglich erkannt sind, so glaube ich die Einzelheiten hier ganz übergehen zu können.

Polaritäts-Umkehrungen in der Kette.

Die Erscheinungen der Ladung haben uns gezeigt, dass ein elektronegatives Metall in der geschlossenen Kette, ohne eine in die Augen fallende Aenderung zu erleiden, an Elektronegativität verliert, so dass es, wenn man es nach einiger Zeit mit einem frischen ihm gleichartigen Metall combinirt, mit demselben eine wirksame Kette bildet, und in dieser als elektropositives Metall auftritt. Die Kraft einer Kette muss durch die Ladung, welche die elektrische Differenz der beiden heterogenen Metalle vermindert, geschwächt werden; nie aber hat man die Ladung eine Umkehrung der Pole hervorbringen sehen, indem das durch die Ladung positiver gewordene negative Metall doch immer noch negativ gegen das andere Metall bleibt, mit welchem es zur Kette ursprünglich combinirt war. In einigen Fällen nun aber hat man bei geschlossenen Ketten eine Umkehrung der Pole beobachtet, wenn nemlich die Metalle mit verschiedenen Flüssigkeiten zur Säule geschichtet wurden. Wird z. B. eine Säule aus Eisen und Kupfer mit gewöhnlichen Salz- oder Säure-Auflösungen auf die gewöhnliche Art geschichtet, so bildet das Eisen den positiven, das Kupfer den negativen Pol, wie denn auch bei der Berührung von Eisen und Kupfer ersteres positiv, letzteres negativ elektrisch wird. Schichtet man dagegen eine solche Säule, statt mit einer der genannten Auflösungen, mit concentrirter Schwefelleberlösung, so bildet umgekehrt das Kupfer den positiven, das Eisen den negativen Pol. Einfacher kann man dieses durch ein einzelnes Elektromotorpaar aus Kupfer und Zink nachweisen, welche beide Metalle mit den Enden des Multipliers verbunden und zuerst in eine saure oder salzige Auflösung, dann, nach vorhergegangener Reinigung, in eine concentrirte Schwefelleberlösung getaucht werden.

Man hat diese Polaritätsumkehrungen durch die Annah-

ne zu erklären gesucht, dass die Elektrizität, welche die *Flüssigkeit* durch Berührung mit dem Metall erregt, die Oberhand über diejenige gewinne, welche die Metalle durch ihre gegenseitige Berührung erregen. Diese Erklärung ist jedoch durchaus falsch; vielmehr werden die Metalle, da sie durch verschiedene Flüssigkeiten verschiedene chemische Einwirkungen erleiden, in *neue* Körper verwandelt, deren elektromotorisches Verhältniss ein verschiedenes seyn kann von dem der unveränderten Metalle, woraus sich dann die in gewissen Fällen erfolgende Umkehrung der Polarität von selbst erklärt. Schon der Umstand, dass manche Ketten aus zwei festen und einem flüssigen Leiter während des Geschlosseneyns der Kette selbst die Pole umkehren, wie dieses z. B. bei mehreren Metall-Combinationen der Fall ist, die durch *concentrirte* Salpetersäure zur Kette geschlossen werden, während eine solche Umkehrung durch *verdünnte* Salpetersäure nicht hervorgebracht wird, ferner der Umstand, dass der Effect *im ersten Augenblick* des Eintauchens in *concentrirte* Säure derselbe ist, wie derjenige, den man *bleibend* in verdünnter Säure beobachtet, weist sehr bestimmt darauf hin, dass diese Polaritätsumkehrungen nicht in einem elektromotorischen Verhältniss der Flüssigkeit und der Metalle, sondern in einer durch die Flüssigkeit bewirkten chemischen Aenderung der letzteren begründet sind. Fechner hat dieses in Beziehung auf die zuerst angeführte Polaritäts-Umkehrung bei Anwendung einer Schwefelleberlösung durch ganz entscheidende Versuche bewiesen. Er hat gezeigt:

1) dass während beim Eintauchen einer Combination von Eisen und Kupfer (welche beiden Metalle an die Enden des Multiplicatordrahts befestigt wurden) in *concentrirte* Schwefelleberlösung, das Kupfer sogleich und daurend den *positiven* Pol bildet, es dagegen in einer *sehr stark verdünnten* Lösung daurend den *negativen* Pol, gerade wie in sauren und sal-

zigen Lösungen darstellt, und dass es zwischen dem höchsten Concentrationsgrade und der sehr starken Verdünnung, sehr ausgedehnte Verdünnungsgrade der Schwefelleberlösung gibt, bei welchen in den ersten Momenten nach dem Eintauchen die Ablenkung des Kupfers (d. h. der durch die Ablenkung der Magnetnadel angezeigte el. Zustand des Kupfers) negativ ist, aber allmählig oder durch einen plötzlichen Uebersprung in die entgegengesetzte positive übergeht, während sich zugleich die Oberfläche des Kupfers immer mehr (durch Bildung von Schwefelkupfer) schwärzt.

2) Dass die Umkehrung in diesen Fällen nicht von einer Veränderung der Flüssigkeit abhängt, weil a) sie gleich gut erfolgt, man mag das Eintauchen der Platten in kleinen oder in grossen Massen von Flüssigkeit vornehmen, auf welche letztere eine chemische Aenderung, welche die Metalle von Seiten der Flüssigkeit erleiden würden, von keinem bemerklichen Einfluss seyn könnte; weil b), wenn man in dieselbe Flüssigkeit, in welcher die Umkehrung erfolgt war, zwei frische Platten von Eisen und Kupfer taucht, wiederum zuerst die primäre negative Ablenkung des Kupfers erscheint, um erst nach einiger Zeit in die secundäre positive überzugehen.

3) Dass die Metalle wirklich dabei so verändert werden, dass sie auch bei nachheriger Anwendung einer Flüssigkeit, in der sie sonst die gewöhnliche Polarität gezeigt haben würden, wenn sie mit frischer Oberfläche hineingebracht worden wären, noch das umgekehrte Verhältniss behaupten. Wenn man eine Eisen- und Kupfer-Platte, an den Platinenden des Multiplicatordrahts befestigt, auf den flachen Boden eines Gefässes legt, so dass die Platten einander nicht berühren, und sie nun mit concentrirter Schwefelleberlösung übergiesst, so dass sie ganz davon bedeckt werden, so wird sogleich die secundäre positive Ablenkung des Kupfers erscheinen. Giesst man nun so viel Wasser

hinzu, dass wenn man in diese Flüssigkeit eine frische Eisen- und Kupferplatte taucht, die primäre negative Ablenkung des Kupfers nicht nur anfangs, sondern daurend erfolgt, so wird dessenungeachtet die positive Ablenkung des Kupfers sich nach wie vor erhalten, wenn gleich dem Grade nach geschwächt erscheinen, denn das Kupfer behält die durch die concentrirte Schwefelleberlösung erhaltene chemische Aenderung, wodurch es in Schwefelkupfer verwandelt und sein elektromotorisches Verhältniss gegen Eisen umgekehrt worden ist, auch in der nun verdünnten Schwefelleberlösung bei.

Da die Bildung von Schwefelkupfer auf der Oberfläche der Kupferplatte die Ursache der Polaritätsumkehrung ist, so erklärt sich, warum die ursprüngliche Ablenkung durch Eintauchen in Säuren, welche das Schwefelkupfer zersetzen, wieder hergestellt wird, warum diese Herstellung nicht augenblicklich erfolgt, wenn die Rinde von gebildetem Schwefelkupfer dick ist, warum schon die Berührung mit der Luft, welche das Schwefelkupfer oxydirt, das ursprüngliche Verhalten wieder herstellt, warum eine längere Berührung mit der Luft hierzu erfordert wird, wenn eine dickere Rinde von Schwefelkupfer sich gebildet hatte u. s. f. — Das Eisen wird durch eine Schwefelleberlösung viel weniger verändert als das Kupfer, auch hat Fechner durch Versuche nachgewiesen, dass in dem angeführten Fall die Umänderung der Metalle, insoweit sie die Umkehrung veranlasst, sich entweder allein, oder fast allein auf das Kupfer bezieht.

Chemische Wirkungen an metallischen Zwischenbogen.

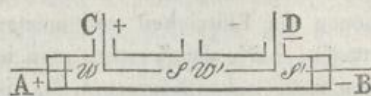
Wir haben noch die chemischen Wirkungen zu betrachten, welche sich an metallischen Zwischenbogen und Zwischenplatten zeigen, die man in eine im Kreis einer volta-

sehen Kette befindliche Flüssigkeit hineinbringt. Solche Wirkungen zeigen sich nicht bloß dann, wenn man durch solche Metalle zwei Portionen der Flüssigkeit vollkommen von einander scheidet, sondern auch dann, wenn man in die Flüssigkeit einen solchen metallischen Körper, z. B. einen Draht, bloß hineinlegt. *An demjenigen Ende des Zwischenmetalls (oder, bei Platten, an derjenigen Fläche), welches dem positiven Pol zugekehrt ist, sieht man solche chemische Wirkungen vor sich gehen, als wenn es selbst einen negativen Pol darstellte; dagegen umgekehrt dasjenige Ende, welches dem negativen Pol zugekehrt ist, einen positiven Pol darzustellen scheint.* Legt man z. B. in eine horizontale mit Flüssigkeit gefüllte Röhre, in deren beide Enden die Polardrähte einer Säule tauchen, einen Eisendraht, so wird sich das dem negativen Polardraht zugekehrte Ende desselben oxydiren; an dem andern, dem positiven Polardraht zugekehrten Ende wird sich Wasserstoffgas entwickeln; die Mitte des Drahts aber wird sich indifferent verhalten.

Diese Erscheinungen zeigen sich nicht bloß dann, wenn man ein einziges Zwischenmetall anwendet, sondern bei einer beliebigen Anzahl von Scheidewänden, Zwischenbögen oder Drähten, die man in der Flüssigkeit anbringt, und zwar immer mit dem gleichen Erfolg: jedes Ende oder jede Fläche des Metalls nemlich, worin der positive Strom eintritt, wird sich als der negative, jedes entgegengesetzte Ende als der positive Pol *hinsichtlich der daran beobachteten chemischen Erscheinungen* verhalten. Bei Anwendung mehrerer Zwischenmetalle muss aber, wenn diese Erscheinungen bemerklich werden sollen, die Plattenanzahl der ursprünglichen Säule verhältnissmässig vermehrt werden.

Diese Erscheinungen liefern zugleich den Beweis, dass die chemischen Zersetzungen der voltaschen Kette von der *elektroskopischen Elektrizität unabhängig sind.* Wenn man

in eine mit Flüssigkeit gefüllte Röhre, in deren Enden die



Polardrähte einer Säule
A und B tauchen, durch
2 oben an der Röhre an-
gebrachte Oeffnungen 2

Drähte Cws, Ds'w' einbringt, so zeigt der ganze Draht Cws, der dem positiven Polardraht A zugekehrt ist, positive, und der ganze Polardraht Ds'w', der dem negativen Polardraht B zugekehrt ist, negative elektroskopische Electricität: dennoch aber entwickelt sich an der Stelle w des Drahts Cws, Wasserstoffgas, und an der Stelle s' des Drahts Ds'w' Sauerstoffgas, während bei s des Drahts C Sauerstoffgas, bei w' des Drahts D Wasserstoffgas sich entwickelt. (Ist das Metall des Drahts ein leicht oxydirbares, so verbindet sich der Sauerstoff mit demselben).

Die Erklärung dieser chemischen Wirkungen der Zwischenplatten ergibt sich ganz einfach aus der Erklärung der chemischen Wirkungen der Säule nach der Theorie von Faraday.

In Folge der Reaction der Bestandtheile einer jeden Portion der zersetzbaren Substanz, afficirt, wie sie es sind, durch die Dazwischenkunft des elektrischen Stromes, schreiten Portionen der näheren und entfernteren Bestandtheile in der Richtung des Stromes so weit fort, als sie Stoffe entgegengesetzter Art finden, die im Stande sind, ihre Uebertragung zu bewirken, und die eine gleiche Einwirkung von ihnen erfahren; und da, wo sie keine solche Substanz mehr finden, werden sie in freiem Zustand abgeschieden, nemlich auf der Oberfläche des Metalls, welches die Ausdehnung der zersetzbaren Substanz in der Richtung der Ströme begrenzt.

Durch Quecksilber, welches man in die Schenkel einer V förmig gebogenen Röhre hineinbringt und dann zu beiden Seiten mit Flüssigkeit übergießt, in welche man die Polardrähte der Säule taucht, lassen sich diese Erscheinungen

ebenfalls hervorbringen, auch durch Luft (vergl. S. 827.), ja selbst durch nicht metallische flüssige Körper, wenn ihren Theilchen die freie Beweglichkeit abgeht. Dieses letztere scheint wenigstens aus folgender Erfahrung von Grotthuss sich zu ergeben. Eine mit Flüssigkeit gefüllte Glasröhre, in welcher sich ein sehr feiner Riss befand, stand in einem mit Flüssigkeit gefüllten Becher; in die Flüssigkeiten wurden die Polardrähte der Säule geleitet. An den entgegengesetzten Seiten dieses Risses nun, durch welchen allein beide Flüssigkeiten mit einander communicirten, giengen die erwähnten chemischen Wirkungen vor sich.

Ketten von anderer Construction, als die bisher betrachteten.

Wir haben bisher bloß die gewöhnliche Kette betrachtet, die aus zwei festen (metallischen) und einem flüssigen (nicht - metallischen) Leiter besteht, und entweder eine einfache Kette ist, wenn sie nur ein einziges Elektromotorpaar enthält, oder eine zusammengesetzte Kette (Säule), wenn sie deren mehrere enthält.

Es gibt nun noch verschiedene anders construirte Ketten oder Säulen, die einen Strom hervorzubringen fähig sind, und die, ob sie gleich für die Chemie insofern weniger wichtig sind, als sie im Allgemeinen keine oder jedenfalls schwache chemische Wirkungen hervorbringen, doch gerade wegen ihrer Wirksamkeit oder Unwirksamkeit in gewissen Beziehungen, sehr geeignet sind, mehreres die Theorie der gewöhnlichen Kette Betreffende zu erläutern. Diese Ketten oder Säulen sind folgende:

- 1) Die sogenannten *trockenen* oder *zambonischen Säulen*;
- 2) Die *zweigliedrigen Säulen*, welche bloß aus Einem Metall und Einer Flüssigkeit, oder einem wenig Feuchtig-

keit enthaltenden Halbleiter zusammengesetzt sind;

3) Ketten aus *Einem festen*, und *zwei oder mehreren flüssigen Leitern*;

4) *Thermoelektrische Ketten*, die aus einer Combination von *blös zwei Metallen*, ohne irgend eine Flüssigkeit, bestehen.

1) Trockene (zambonische) Säulen.

Die trockenen Säulen reihen sich am nächsten an die gewöhnliche (hydroelektrische) Säule an. Sie unterscheiden sich von der letzteren dadurch, dass in ihnen die Stelle des feuchten Zwischenleiters der hydroelektrischen Kette, von einem nur wenig Feuchtigkeit darbietenden Halbleiter, wie z. B. Papier in lufttrockenem Zustand, oder einem andern hygroskopischen Körper, vertreten wird.

Die gewöhnliche Construction solcher Säulen ist folgende. Man schneidet Scheiben aus unächtem Gold- und Silberpapier, und schichtet diese so übereinander, dass immer eine Silberfläche einer Goldfläche gegenüber liegt; die Scheiben werden dann durch einen geringen Druck, gewöhnlich, indem man sie mittelst überfirnisster Seidenfäden zusammenschnürt, in innige Berührung mit einander gebracht. Um recht merkliche Wirkungen zu erhalten, muss man wenigstens 800 bis 1000 Scheibenpaare anwenden, die übrigens nicht gross zu seyn brauchen *).

In

*) Kämtz hat gezeigt, dass sich wirksame trockene Säulen auch aus organischen Substanzen, ohne alle Mitwirkung metallischer Körper, errichten lassen. Man überstreicht Conceptpapier mit den Lösungen verschiedener organischer Stoffe, lässt es trocknen, und zerschneidet es dann in gleich grosse Vierecke, von denen je zwei, die mit ungleichen Stoffen, z. B. mit Ochsenblut und Stärke bestrichen sind, mit der reinen Papierseite gegen einander gelegt werden;

In Beziehung auf die elektroskopischen Wirkungen verhalten sich die trockenen Säulen der Hauptsache nach ganz wie die hydroelektrischen, namentlich hat auch bei ihnen die Grösse der Scheiben auf die Grösse der endlichen Ladung, welche eine, an einem Pole mit dem Boden in Verbindung stehende Säule dem Elektrometer ertheilt, keinen Einfluss; es findet jedoch die bemerkenswerthe Verschiedenheit statt, dass die Zeit, in welcher das Elektrometer seine volle Ladung dadurch erhält, oder in welcher eine Leidner Flasche dadurch bis zum Maximum geladen wird, sehr abhängig von der Grösse der Scheiben ist, indem die Ladung immer um so schneller vollendet ist, je grösser die Scheiben sind. Dieses beruht höchst wahrscheinlich darauf, dass je grösser die Oberfläche des Elektrometers oder die Capacität der Leidner Flasche im Verhältniss zu der Oberfläche der Scheiben ist, um so mehr auch die Intensität der Polscheiben im ersten Augenblicke, in welchem die genannten Apparate an denselben angebracht werden, geschwächt werden muss, daher auch eine um so längere Zeit erfordert wird, um diesen Verlust durch Zuleitung aus den übrigen Gliedern der Säule wieder so weit zu ersetzen, dass nun die Polscheibe und der daran angebrachte Apparat die Intensität erhalten, welche ihnen im Zustand des Gleichgewichts unter den gegebenen Umständen zukommen muss. — Etwas ähnliches beobachtet man bei der voltaschen Säule nicht, ungeachtet eine solche Schwächung unter den genannten Umständen auch bei ihr wahrscheinlich statt findet,

so dass zwei ungleichartige Schichten durch eine doppelte Papierdicke von einander getrennt sind. Man erhält so elektrische Paare, die in dem angeführten Fall aus Ochsenblut, Papier und Stärke bestehen und zu Säulen von einigen 100 Paaren zusammengelegt werden. Ochsenblut stellt den positiven, Stärke den negativen Körper dar.

und nur nicht, wegen der ausserordentlich schnell sich wiederherstellenden Ladung, in die Beobachtung fällt.

Man beobachtet bei den zambonischen Säulen eine zweifache Art von Wirksamkeit, die offenbar auf zweierlei durchaus verschiedenen Principien beruht.

Fürs erste bemerkt man, dass wenn eine solche Säule gänzlich oder nur mässig durch Wärme ausgetrocknet wird, sie dann, wenn sie auf die gewöhnliche Temperatur herabgekommen ist, so lange keine Electricität am Elektrometer zu erkennen gibt, bis sie wieder Zeit gefunden hat, Feuchtigkeit aus der Luft anzuziehen. Die Wirksamkeit der Säule wird durch Alles befördert, was die Leitungsgüte des Papiers erhöht; Veränderungen in der Temperatur und dem Feuchtigkeitszustand der Luft äussern daher einen sehr bedeutenden Einfluss, und die Wirksamkeit ändert sich mit der Witterung, wobei zu bemerken ist, dass die Feuchtigkeit der Luft insofern begünstigend wirkt, als sie von den hygroskopischen Zwischenleitern angezogen wird, schwächend dagegen insofern, als sie die Electricität in dem Maasse, als diese in der Säule frei wird, von Aussen derselben zu entziehen strebt.

Auf der andern Seite aber erhält eine solche vollkommen ausgetrocknete Säule, in dem Maasse, als sie *weiter erwärmt* wird, ihre Wirksamkeit wieder, so dass sie bei 70° bis 75° sogar stärker auf das Elektrometer wirkt, als die nicht ausgetrocknete Säule bei gewöhnlicher Temperatur. Da nun das Papier durch das Austrocknen zum Nichtleiter wird, so kann die Wirksamkeit einer solchen Säule nicht mehr auf dieselbe Weise erklärt werden, wie die Wirksamkeit der gewöhnlichen zambonischen Säule, die nach demselben Princip, wie die Wirksamkeit der voltaischen Säule sich erklären lässt. Man hat auch andere auf das Elektrometer wirksame Säulen errichtet, bei welchen die Zwischenlagen zwischen den Elektromotoren aus er-

wärmten oder nicht erwärmten, vollkommenen Nichtleitern bestanden, deren Wirksamkeit daher gleichfalls nach einem andern Princip, als die der gewöhnlichen voltaschen Säule erklärt werden muss.

Die Wirksamkeit solcher Säulen scheint am genügendsten durch eine *Vertheilung*, die durch den Nichtleiter hindurch statt finden würde, erklärt werden zu können; eine Erklärungsart, die Viele sogar auch auf die gewöhnliche voltasche Säule übergetragen wissen wollen, indem sie annehmen, dass auch die besten flüssigen Leiter für die schwachen Grade von Elektrizität, welche durch die Berührung heterogener Metalle erregt werden, als Nichtleiter wirken. Man kann sich nemlich vorstellen, dass die zwischen zwei Elektromotoren der Säule (Gold- und Silberpapier) entwickelte Elektrizität, welche durch den dünnen Nichtleiter hindurch nicht mehr direct von einer Platte zur andern übergehen kann, vertheilend auf das Elektricum des nächsten Plattenpaares durch die nichtleitende Papierschicht hindurch wirke, dass die gleichnamige El. in den entfernteren Elektromotor dieses Paares zurückgedrängt, die ungleichnamige in dem zunächst liegenden angehäuft werde.

Hat man z. B. Zink, Kupfer, Papier; Zink, Kupfer, Papier, so wird die negative El. der Kupferscheibe des ersten Paares bewirken, dass durch Vertheilung die Zinkscheibe des zweiten Paares positiv, die Kupferscheibe desselben Paares negativ elektrisch wird: beide Metalle werden aber noch ausserdem, vermöge ihrer gegenseitigen Berührung, das Zink positiv, das Kupfer negativ elektrisch werden, und auf diese Weise werden die Elektrizitäten dieses zweiten Paares nahe verdoppelt werden, mithin mit verstärkter Kraft vertheilend auf die darauf folgenden Plattenpaare wirken; durch Vervielfältigung solcher Schichtungen wird mithin die El. verstärkt werden.

Zur Hervorbringung der chemischen Wirkungen sind

die zambonischen Säulen wenig geeignet, wovon die Ursache in der schlechten Leitungsfähigkeit, vermöge welcher die entzogene Elektrizität sich sehr langsam wieder ersetzt und daher die Strömung unterbrochen wird, zu liegen scheint; doch ermangeln sie dieses Vermögens nicht ganz, nur werden dazu sehr starke Apparate erfordert. Mit einer zambonischen Säule von 1800 Doppelblättern von 6 Zoll Länge und 6 Zoll Breite erhielt Bohnenberger eine eben so starke Gasentbindung, wie mit einer gewöhnlichen voltaschen Säule von 60 bis 100 zweizölligen Doppelscheiben. Diese Säule gab auch Schläge. Da man bei der gewöhnlichen voltaschen Säule findet, dass je schlechter die Leitungsfähigkeit ist, um so mehr Vergrößerung der Oberfläche zu der Wirkung der geschlossenen Kette beiträgt, um so weniger dagegen Vervielfältigung der Plattenpaare ihre Wirkung zu verstärken vermag, so lässt sich nach der Meinung von Fechner erwarten, dass die Wirkungen der *geschlossenen* Kette, wie chemische Wirkungen, Glühungserscheinungen, Schläge u. s. f., mittelst zambonischer Säulen in einem ausgezeichneteren Grade dann erhalten werden würden, wenn man statt vieler Paare vielmehr *grosse Oberflächen* anwenden würde.

Die wichtigste Anwendung, die man bis jetzt von den zambonischen Säulen gemacht hat, ist die zur Construction eines höchst empfindlichen Elektroskops, welches im Wesentlichen folgende Einrichtung hat. Von den Polen einer horizontal liegenden, aus 800—1000 Plattenpaaren zusammengesetzten zambonischen Säule, gehen Metalldrähte aus, die über der Säule gegen einander nach einwärts gebogen werden, so dass die Enden der Drähte in nur geringer Entfernung von einander sich befinden und beide gleich weit von einer Vertikal-Linie, die man sich in der Mitte der Säule errichtet denkt, entfernt sind. Beide Drähte endigen sich in Metallplättchen (Polplatten), zwischen welchen in

der Mitte ein Goldblatt herabhängt. So lange dieses im natürlichen Zustand sich befindet, wird es, wenn es genau in der Mitte zwischen beiden Polplatten schwebt, im Gleichgewicht zwischen beiden bleiben: führt man aber dem Goldblatt eine gewisse Art von El. zu, oder erregt sie durch Vertheilung in ihm, so wird es von demjenigen Pol angezogen werden, der mit ihm die ungleichartige El. hat, und sich zu diesem Pol hinbewegen, während zugleich die Abstossung der gleichartigen El. des andern Pols diese Wirkung unterstützt. Auf solche Art erkennt man mit dem Vorhandenseyn zugleich die Art der zugeführten Elektrizität. — Häufig bedient man sich auch zweier, gleich grosser, in vertikaler Stellung neben einander befestigter Säulen, deren gleichnamige Pole in verkehrter Richtung sich befinden, und zwischen welchen in der Mitte ein Goldblättchen herabhängt. Die eine Säule (die wir die erste nennen wollen) hat ihren + Pol oben, den — Pol unten; die zweite den — Pol oben, den + Pol unten. Das in der Mitte von beiden herabhängende Goldblättchen wird keine Bewegungen zeigen, so lange es sich im natürlichen Zustand befindet: theilt man ihm aber z. B. — El. mit, so wird sein oberer Theil vom + Pol der ersten Säule, sein unterer vom + Pol der zweiten Säule angezogen werden, es wird oben eine gegen die erste Säule convexe Biegung machen und sich unten gegen den untern Pol der zweiten Säule zu hinbewegen, und diese Wirkung wird durch die Abstossungen des oberen — Pols der zweiten Säule und des untern — Pols der ersten Säule unterstützt werden. Aus leicht begreiflichen Gründen kann übrigens dieses höchst empfindliche Elektroskop, welches Behrens zuerst angegeben, und Bohnenberger verbessert hat, noch weniger als das voltasche Strohhalmelktrometer, Anspruch auf den Namen eines *Elektrometers* machen.

2) Zweigliedrige Säulen.

Die zweigliedrigen Säulen schliessen sich einerseits an die trockenen zambonischen, andererseits an die gewöhnlichen voltaschen Säulen an, denn sie können sowohl mittelst Zwischenleiter, die entweder nur wenig Feuchtigkeit darbietende Halbleiter, oder wirkliche Flüssigkeiten, jedoch immerhin schlecht leitende Flüssigkeiten sind, dargestellt werden. Von beiden genannten Arten von Säulen unterscheiden sie sich dadurch, dass sie nur aus einem einzigen Elektromotor bestehen, und ihre Wirksamkeit beruht darauf, dass *ungleich grosse Oberflächen der entgegengesetzten Seiten dieses Elektromotors* mit dem wenig feuchten oder wirklich flüssigen Zwischenleiter in Berührung gesetzt werden.

a) Zamboni setzte ~~eine~~ Säule aus 20 kleinen Vierecken von blossen Silberpapier zusammen, so dass die Metallflächen alle nach Unten gekehrt waren und berührte das obere Ende der Säule mit der Collectorplatte eines Condensators, während das untere Ende derselben mit dem Fussboden in Verbindung war. Nach etwa $\frac{1}{3}$ Minute Zeit zeigte sich am Elektrometer eine Divergenz von positiver Elektrizität, und diese nahm zu, je mehr Scheiben hinzugefügt wurden. Er glaubte aus seinen vielfach abgeänderten Versuchen den allgemeinen Schluss ziehen zu können, dass der positive Pol der Säule immer nach derjenigen Seite hinfällt, wo das Metall in einer grösseren Anzahl Punkten von Feuchtigkeit berührt wird, so dass, je nachdem sich mehr Feuchtigkeit an der mit Metall belegten Fläche des Papiers oder an der andern Fläche befindet, der positive Pol nach der einen oder nach der andern Seite fallen könne. Diese Ansicht scheint durch folgende Construction der zweigliedrigen Säule bestätigt zu werden.

b) Zamboni schnitt aus Stanniol, der auf beiden Sei-

ten ganz glatt polirt war, Vierecke von $\frac{1}{2}$ Zoll Seite, deren jedes in einen höchst feinen, 2 bis 3 Zoll langen Schwanz auslief. Auf einer isolirten Fläche wurden in einem Kreise 30 kleine runde Uhrgläser gestellt und alle bis zu einer gewissen Höhe mit destillirtem Wasser gefüllt. Darauf legte er in das erste Uhrglas einen dieser Stanniolstreifen so hinein, dass das Viereck sich ganz darin befand, der Schwanz aber über den Rand dieses und des nächstfolgenden Uhrglases hinüberhieng und mit seiner feinen Spitze das Wasser des zweiten Glases berührte. In diesem lag auf dieselbe Weise das zweite viereckige Blättchen, dessen Schwanz eben so in das dritte hinüberreichte, und so fort bis zum 30sten Glase. — Wurde nun der Collector eines condensirenden Elektroskops $\frac{1}{3}$ Minute lang mit dem Wasser des ersten Glases, in welches ein Viereck tauchte, in Berührung erhalten, während das Wasser des letzten Glases, in welches eine feine Spitze tauchte, mit dem Boden in Verbindung gesetzt ward, so zeigte sich eine *positive* Ladung, während umgekehrt, wenn das Wasser des letzten Glases mit dem Condensator, und das des ersten Glases mit dem Boden verbunden wurde, der Condensator eine *negative* Ladung erhielt.

Wurde dagegen ein ganz ähnlicher Apparat aus 30 Gläsern mit Stanniolblättchen und destillirtem Wasser zusammengesetzt, nur mit dem einzigen Unterschiede, dass die Stanniolstücke längliche Vierecke bildeten, welche auf den Rändern zweier neben einander stehenden Gläser gleichsam reitend, mit den beiden gleich geformten Enden gleich tief in das Wasser beider Gläser eintauchten, so konnte nie das geringste Zeichen von El. entdeckt werden.

Die zweigliedrigen Säulen geben überhaupt nur schwache Zeichen von El., und ihre Wirksamkeit ist sehr wandelbar. Sie verlieren nach längerer oder kürzerer Zeit

alle elektrische Spannung, welche jedoch wieder hervortritt, wenn man den Grössen-Unterschied zwischen ihren Spitzen und ihren breiten Oberflächen vermindert, z. B. auf die breiten Flächen unter Wasser neue Flächen von demselben Metall legt, ohne an den Spitzen des Metalls etwas zu ändern. — Uebrigens haben diese Säulen blos ein theoretisches Interesse.

3) Ketten aus Einem festen, und zwei oder mehreren flüssigen Leitern.

Die Existenz solcher Ketten lässt sich sehr leicht auf eine der folgenden Arten mittelst des Multiplicators nachweisen: —

a) Man tränke eine Tuch- oder Pappscheibe mit Kalilösung, eine andere mit Schwefelsäure; beide, Kali und Schwefelsäure, müssen, um nicht zu schnell zerfressend einzuwirken, etwas verdünnt seyn. Diese Scheiben lege man auf zwei Platinbleche, welche mit den Enden des Multiplicators in Verbindung sind, setze hierauf die feuchten Scheiben selbst untereinander in Berührung, indem man die Platinbleche mit ihren feuchten Belegungen auf einander drückt. Augenblicklich wird ein lebhafter Strom entstehen, welcher die Richtung: Kali, Säure, Platin, Multiplicator, Platin, Kali hat.

b) Man kann auch eine mit thierischer Blase zugebundene Glasröhre in ein Gefäss stellen, in die Röhre Kalilösung, in das Gefäss Schwefelsäure, oder umgekehrt, giessen, und hierauf das eine Ende des Multiplicators in die eine, das andere in die andere Flüssigkeit tauchen. Die Blase verhindert die Communication beider Flüssigkeiten nicht, sondern bewirkt blos, dass sie sich nicht schnell mit einander mischen.

c) Endlich kann man auch beide Flüssigkeiten in zwei abgeordnete Gefässe giessen, welche man durch Asbest oder Baumwolle u. s. f. mit einander in Verbindung setzt, und in die man die Platinenden des Multiplicators taucht. — In

beiden zuletzt genannten Fällen ist der Erfolg derselbe, wie in dem ersten.

Da der Multiplicator ein gleichgültiges Zwischenglied ausmacht, so ist es ganz so, als ob die beiden Platinbleche einander unmittelbar berührten. Statt Kali kann man auch irgend ein anderes Alkali, statt der Schwefelsäure irgend eine andere Säure substituiren, man kann ferner statt der Säure dem Alkali Wasser, und umgekehrt statt des Alkalis der Säure Wasser entgegensetzen: immer noch wird der Strom die angegebene Richtung verfolgen.

Auch durch andere Flüssigkeiten, z. B. durch Auflösungen von Schwefelmetallen, Chlormetallen, Cyanmetallen, Salzen u. s. f., die man entweder einander selbst, oder Säuren, Basen, Wasser entgegensetzt, lassen sich Strömungen hervorbringen; es gibt jedoch auch Combinationen, bei welchen man keine elektrische Strömung bemerkt hat.

Die Stärke der Strömung scheint in gar keinem directen Verhältniss zu der chemischen Wirkung zu stehen, welche zwischen den Flüssigkeiten statt hat. Zwar erfordert eine starke Strömung auch eine starke chemische Wirkung, aber eine starke chemische Wirkung hat nicht umgekehrt eine starke Strömung nothwendig zur Folge, wie denn z. B. bei der Zersetzung [der Barytsalze mit Schwefelsäure oder schwefelsauren Salzen keine Strömung beobachtet wird.

Die Richtung der (positiven) Strömung scheint in diesen Ketten constant mit der Richtung zusammenzufallen, nach welcher sich die elektropositive Flüssigkeit, indem sie sich mit der andern zu mischen oder chemisch zu verbinden strebt, hinbewegt. Da überhaupt, wie wir später sehen werden, ohne Bewegung der Bestandtheile keine wirksame Strömung möglich ist, da aber, wo eine solche Bewegung statt finden kann, die Richtung der (positiven) Strömung immer nothwendig dem Gange der positiven Elemente folgen muss, so kann in den angegebenen Fällen die Rich-

tung der (positiven) Strömung keine andere seyn, als die von dem elektropositiven Alkali zu der elektronegativen Säure, nur würde die Strömung in solchen Ketten nicht von dem Gange der sich zersetzenden, sondern der sich verbindenden Bestandtheile abhängen.

Dass wirklich eine Strömung sowohl a) durch Berührung flüssiger Körper mit festen, als b) flüssiger Körper mit flüssigen erregt werden könne, lehren ganz bestimmte Erfahrungen.

a) Man bilde folgende Combination:

Kupfer	}
feuchte Scheibe	
Kupfer	
feuchte Scheibe	
Zink	
feuchte Scheibe	
Kupfer	

und verbinde die äussersten Kupferplatten durch den Multiplicator, der durch die Klammer vorgestellt wird. In dieser Combination sind nirgends, weder zwei ungleichartige feste, noch zwei ungleichartige flüssige Leiter mit einander in Berührung, sondern blos feste mit flüssigen; der Multiplicator draht macht nemlich nur ein gleichgültiges Zwischenglied aus. Dennoch entsteht eine ganz bestimmte Strömung, deren Richtung durch den Pfeil angedeutet ist; die Stärke dieser Strömung ist allerdings viel geringer, als wenn man das mittlere Zink und Kupfer direct durch den Multiplicator verbindet.

b) Man fülle zwei kleine Gläser *A* und *B* mit einer Salpeterlösung und tauche die Platinenden des Multiplicators hinein. In ein drittes Gefäss *C* giesse man etwas Salpetersäure. Man bewerkstellige die Communicationen zwischen *A* und *B* einerseits und *C* andererseits mittelst zweier Bogen von Asbest oder Baumwolle, die mit der Lösung der

Gefäße *A* und *B* getränkt sind, auf folgende Weise. Durch den einen Bogen setze man die Salpetersäure des Gefäßes *C* mit der Flüssigkeit in *A* in Verbindung; den zweiten Bogen aber halte man in der Hand, nachdem man an das eine seiner Enden einen kleinen Stab kaustisches Kali angebracht hat, der zuvor schwach mit derselben Auflösung, mit welcher der Bogen selbst befeuchtet worden, nemlich mit der Auflösung, wie sie in den Gefäßen *A* und *B* enthalten ist, befeuchtet wird. Endlich bringe man das Alkali mit der Säure des Gefäßes *C* in Berührung, während man zugleich das andere Ende des mit dem Alkali verbundenen Bogens in das Gefäß *B* taucht. — Es entsteht ein Strom, der vom Alkali zur Säure geht, und dieser Strom entsteht auch noch dann, ist jedoch viel schwächer, wenn man das Alkali in flüssigem Zustand anwendet. Die Strömung ist überhaupt in diesen Fällen ganz schwach und kann nur mittelst eines sehr empfindlichen Multipliers nachgewiesen werden. — In dem Fall, wo das Alkali in flüssigem Zustand angewendet wird, ist nirgends ein Metall mit ungleichartigen Flüssigkeiten in Berührung (denn beide Enden des Multipliers tauchen in Salpeterlösung); der Erfolg kann mithin nur von der Berührung der ungleichartigen Flüssigkeiten unter einander abhängen.

Die Ketten mit zwei flüssigen und einem festen Leiter sind für die Theorie der Strömung von grossem Interesse. Durch solche Vorrichtungen ist bewiesen worden, dass Flüssigkeiten nicht als blosse Leiter betrachtet werden können, wie wir seither angenommen hatten, sondern dass durch ihre Berührung sowohl mit Metallen als unter einander selbst Elektrizität erregt wird, dass sie mit einem Wort mit den Metallen unter Einer galvanischen Spannungsreihe begriffen sind (vergl. S. 690.). Da wir nun wissen, dass durch Combination von beliebigen Körpern, die aber unter dem Gesetz der allgemeinen galvanischen Spannungsreihe stehen, nie eine

continuirliche Strömung hervorgebracht werden kann (vergl. S. 714.), so scheint die Strömung überhaupt nur eine Folge der *Bewegung der Bestandtheile der Flüssigkeiten selbst* zu seyn. In der That wäre es sonst auch nicht möglich, dass die Flüssigkeiten die Richtung der Strömung, wie sie von der Beschaffenheit der Metalle abhängt, nie umkehrten, so lange nicht die Metalle selbst eine chemische Veränderung erleiden, welche allerdings ihr ursprüngliches elektromotorisches Verhältniss umkehren kann (vergl. S. 859. ff.). In Ketten aus zwei flüssigen und Einem festen Leiter muss daher, gerade wie bei Ketten aus drei festen Leitern, ein Zustand des Gleichgewichts eintreten, so lange nicht eine Bewegung der Bestandtheile der Flüssigkeiten oder ihrer selbst erfolgt, und die Richtung der positiven und negativen Flüssigkeiten oder ihrer Elemente muss die Richtung des entsprechenden Stroms bestimmen. Wenn das Metall, mit welchem die Flüssigkeiten combinirt werden, nicht merklich von diesen angegriffen zu werden vermag, wie dieses in der Regel beim Platin der Fall ist, so findet die Bewegung der Flüssigkeiten oder ihrer Elemente *bloß gegen einander* statt, und die Richtung der Strömung lässt sich dann oft leicht nach dem elektrischen Verhältniss der Flüssigkeiten voraussehen, da z. B. Säuren gegen Alkalien elektronegativ sind u. s. f. Können aber die Metalle von den Flüssigkeiten angegriffen oder verändert werden, so findet eine complicirte Wirkung statt, weil dann die Flüssigkeiten oder ihre Bestandtheile nicht *bloß nach einander hin*, sondern auch nach den Metallen zu sich bewegen werden, und mithin das Uebergewicht der Wirkungen die Richtung des Stroms bestimmt, die sich daher in solchen Fällen nicht mit Sicherheit vorausbestimmen lässt.

4) Thermoelektrische Ketten.

Die von Seebeck entdeckten thermoelektrischen Ketten bieten in mehrfacher Beziehung ein grosses Interesse dar, und erläutern sehr schön verschiedene Punkte der Theorie der gewöhnlichen hydroelektrischen Kette. —

Bei allen bisher betrachteten Ketten war die Zwischenwirkung einer leitenden Flüssigkeit wesentliche Bedingung für die Erregung eines anhaltenden Stroms, und es ist oben (S. 714.) gezeigt worden, dass durch einen aus zwei heterogenen Metallen, ohne Zwischenwirkung einer Flüssigkeit gebildeten geschlossenen Bogen, desswegen keine Strömung hervorgebracht werden kann, weil der von einer Berührungsstelle her strömenden Elektrizität auf jedem Metall stets eine gleichstarke und gleichartige El. von der andern Berührungsstelle her entgegenströmen würde, die durch ihre gegenseitige Abstossung die fortgehende Strömung verhindern und vielmehr einen Zustand des Gleichgewichts hervorbringen müsste, vermöge dessen das eine Metall einen gleichförmigen fixen Zustand positiver, das andere einen gleichförmigen fixen Zustand negativer El. behaupten würde. Solche metallisch geschlossene Ketten würden sich überhaupt in jeder Beziehung wie offene verhalten.

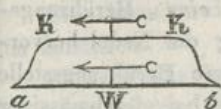
Würde nun aber das elektrische Verhältniss der Metalle an der einen Berührungsstelle so verändert werden können, dass sie hier eine stärkere oder eine schwächere Wirkung äusserten, als an der anderen Stelle, so könnte natürlich kein solcher Gleichgewichtszustand mehr eintreten, sondern es müsste eine Strömung von derjenigen Stelle aus erfolgen, an welcher eine stärkere Wirkung statt findet.

Dieser Erfolg wird wirklich erhalten, wenn man von einer geschlossenen Kette aus zwei Metallen die eine Berührungsstelle erhitzt, während man die andere erkaltet oder auf gewöhnlicher Temperatur lässt, oder umgekehrt, wenn

man die eine Berührungsstelle im Verhältniss zur andern erkaltet; kurz: jede geschlossene Kette aus zwei Metallen wird, ohne alle Mithülfe einer Flüssigkeit, zur wirksamen, wenn man die zwei Berührungsstellen der Metalle auf eine verschiedene Temperatur bringt. — Man hat solche Ketten auch *thermomagnetische* genannt, weil man mittelst derselben, aus bald anzugebenden Gründen, fast blos Wirkungen auf die Magnetaedel hervorzubringen vermag.

Ob die Strömung in solchen Ketten dadurch erregt werde, dass die elektrische Spannung an einer der Berührungsstellen grösser ist, als an der andern, dass also, sey es nun durch Erwärmung oder durch Erkältung, die elektromotorische Kraft vermehrt wird, oder dadurch, dass zwar nicht die el. Spannung, aber die Schnelligkeit, mit welcher sich die El. von der Berührungsstelle der Metalle aus entwickelt, durch Verschiedenheit der Temperatur verändert wird, in welchem Fall dann natürlich diejenige Berührungsstelle die Richtung des Stroms bestimmen würde, von welcher aus sich in gleicher Zeit eine grössere Menge von El. entwickelt, ist durch die Erfahrung bis jetzt nicht ausgemittelt; gegen die erstere Annahme würde übrigens die Erfahrung sprechen, dass gleich erwärmte Elektromotorplatten am Elektrometer merklich dieselbe elektrische Spannung zu erkennen geben, wie Platten von gewöhnlicher Temperatur, wobei jedoch zu bemerken ist, dass die Verschiedenheit der Spannung an den verschiedenen Berührungsstellen nur gering zu seyn brauchte, um die schwachen Strömungswirkungen dieser Ketten hervorzubringen, und daher vielleicht wirklich vorhanden, mittelst des Elektrometers aber nicht wahrgenommen worden seyn konnte.

Der Fundamentalversuch für solche thermo-elektrische Ketten ist folgender:



Eine Wismuthstange aWb wird mit einem gebogenen Streifen starken Kupferblechs aKKb bei a und b zusammengelöthet. Diese Kette erhält

schon dadurch, dass man eine der gelötheten Stellen a oder b mit der Hand oder den Fingerspitzen berührt, eine solche Kraft, dass eine zwischen K und W gebrachte Magnetnadel zu einer Abweichung von 10° — 15° gebracht wird. Lässt man auf eine der gelötheten Stellen einige Augenblicke lang die Wärme der Flamme einer Weingeistlampe einwirken, so werden diese Abweichungen bis auf 50° — 70° steigen, und je nachdem dieses bei a oder bei b geschieht, wird die Magnetnadel östliche oder westliche Ablenkung zeigen. — Eben so kann man dergleichen Ablenkungen hervorbringen, wenn man die eine der Löthstellen mit Eis umgibt, während man die andere auf gewöhnlicher Temperatur lässt; die stärksten Abweichungen erhält man aber dann, wenn man die eine Löthstelle erhitzt, während man zugleich die andere erkaltet.

Bei Anwendung von Wismuth und Kupfer geht die Ablenkung der Magnetnadel immer nach einer solchen Richtung, als wenn die Elektrizitätserregung an der *kälteren* Berührungsstelle überwäge, oder von hier aus die Entwicklung der El. vor sich gieng: bei mehreren andern Metallen dagegen geht die Strömung von der *erwärmten* Stelle aus.*)

Dass in der That nicht die Wärme an sich, sondern nur der Unterschied der Temperatur der beiden Berührungsstellen Ursache der Strömung sey, ergibt sich daraus, dass wenn *beide* Berührungsstellen *gleich stark* erwärmt oder erkaltet werden, keine Strömung erfolgt, und

*) Sofern nemlich das elektrische Verhältniss der Metalle, wie es sich aus der galvanischen Spannungsreihe ergibt, hierbei vorausgesetzt wird.

dass, nachdem man zuerst nur *eine* Berührungsstelle erwärmt und so eine Ablenkung der Nadel hervorgebracht hat, und nun auch die andere Berührungsstelle erwärmt, die Ablenkung geringer wird, bei gleichmässiger Erwärmung beider Stellen auf Null kommt, endlich aber, wenn die zweite Stelle die Temperatur der ersten zu übersteigen anfängt, wieder erscheint, jedoch nach entgegengesetzter Richtung.

Der Multiplikator leistet hinsichtlich der Verstärkung der Wirkungen solcher Ketten nur wenig Vortheil, weil der Widerstand in diesen blos aus Metallen zusammengesetzten Ketten überhaupt gering ist und durch einen langen Multiplikator draht verhältnissmässig sehr vermehrt wird; jedenfalls müssen daher die Multiplikator drähte dicker und weniger lang seyn, d. h. eine geringere Anzahl von Windungen enthalten. Die geringe Wirksamkeit des Multiplikators bei den thermoelektrischen Ketten folgt aus der allgemeinen Theorie der geschlossenen Kette und wird durch die Erfahrung bestätigt. —

Ununterbrochene metallische Continuität des Bogens ist ein wesentliches Erforderniss des thermoelektrischen Stroms, indem schon ein Blatt Papier, eine Goldschlägerhaut u. s. f., zwischen die Metalle an der kalten Berührungsstelle geschoben, alle Wirkung aufhebt. — Auch ist die Wirkung um so stärker, je vollkommener die metallische Continuität ist, daher die Metalle, wenn sie durch Schmelzung mit einander verbunden werden, stärker wirken, als wenn sie einander blos äusserlich berühren.

Es verdient besonders herausgehoben zu werden, dass unter dem Recipienten der Luftpumpe die Art und Grösse der Abweichung vollkommen die gleiche ist, wie an der Luft; wenigstens erhielt man dieses Resultat mit einer Kette von Kupfer und Wissmuth.

Man

Man kann zwei verschiedene Ansichten über diese Ketten aufstellen.

1) Entweder bringt man die Resultate dieser Ketten in Harmonie mit der galvanischen Spannungsreihe, indem man annimmt, dass in den thermoelektrischen Ketten das elektrische Verhältniss der Metalle zu einander dasselbe sey, wie in der gewöhnlichen galvanischen Spannungsreihe. Eine nothwendige Consequenz dieser Annahme ist dann aber die weitere Annahme, dass bei einigen Metallen der Strom von der erwärmten, bei andern von der erkälteten Berührungsstelle ausgehe, d. h. dass entweder die Intensität der El., oder die Schnelligkeit, mit welcher die Elektrizität entwickelt wird, bei den ersteren Metallen durch Erwärmung, bei den letzteren durch Erkältung vermehrt werde. Die Metalle würden sich also, je zwei und zwei zusammengefügt, in zwei Klassen theilen: in der ersten Klasse würden sich diejenigen Metalle befinden, bei welchen der Strom von den erwärmten Berührungsstellen ausgeht, wie bei Zink mit Wismuth, Zink mit Silber, Antimon mit Silber u. s. f.; in der zweiten diejenigen, bei welchen der Strom von der erkälteten Berührungsstelle ausgeht, wie bei Wismuth mit Kupfer, Blei mit Silber u. s. f.

2) Oder man nimmt an, dass der Strom immer von der wärmeren Berührungsstelle ausgehe. In diesem Fall stimmen dann natürlich die Resultate der thermoelektrischen Ketten nicht mehr mit den Resultaten überein, welche die allgemeine galvanische Spannungsreihe an die Hand gibt. Nimmt man z. B. an, dass bei Wismuth und Kupfer der Strom von der erwärmten Berührungsstelle ausgehe, so ist Wismuth negativ elektrisch gegen Kupfer, während es in der galvanischen Spannungsreihe positiver als Kupfer ist. Grösserer Einfachheit wegen, und um die Uebersicht zu erleichtern, legt man gewöhnlich diese letztere Ansicht bei der Aufstellung der thermoelektrischen Reihe zu Grunde,

in welcher jedes Metall positiv mit dem ihm in der Reihe folgenden, negativ mit ihm in der Reihe vorstehenden wird. — Eben so gut könnte man aber auch annehmen, dass der Strom stets von der kälteren Berührungsstelle ausgehe; natürlich würde dann aber die Reihe die umgekehrte Richtung haben müssen.

Es wäre denkbar, dass wenn bei der Combination des Metalls *a* mit dem Metall *b*, und bei der Combination des Metalls *b* mit dem Metall *c* die Strömung von der wärmeren Berührungsstelle ausgeht, nicht auch gerade bei der Combination des Metalls *a* mit dem Metall *c* die Strömung von der erwärmten Stelle ausgehen könnte: dann würden sich die Metalle nicht in einer solchen Reihe aufstellen lassen. Sie lassen sich aber wirklich der Erfahrung zufolge in einer solchen Reihe aufstellen, und ihre Stelle in dieser Reihe ist wenigstens für unbedeutende Unterschiede der Temperatur der beiden Berührungsstellen, ja sogar bei den meisten Metallcombinationen für beträchtliche Temperaturdifferenzen unveränderlich; bei höheren Temperaturdifferenzen aber ändern allerdings einige Metallcombinationen ihre Stelle in der Reihe. In der Regel wächst die Grösse des elektrischen Stroms mit der Grösse der Temperaturdifferenz der beiden Berührungsstellen: bei manchen Metallen nimmt sie aber mit höherer Temperaturdifferenz wieder ab, wird endlich Null, um bei noch höherer Temperatur in die entgegengesetzte Strömung überzugehen.

In Bogen völlig homogener Metalle lässt sich durch eine Temperaturdifferenz, die man an verschiedenen Stellen derselben anbringt, keine Strömung hervorbringen. Seebeck hat gezeigt, dass wenn in solchen Bogen durch verschiedene Erwärmung wirklich eine Strömung entstand, keine vollkommene Homogenität statt fand, was sich nicht blos durch Verschiedenheit des Gefüges an verschiedenen Stellen zu erkennen gab, sondern auf das Bestimmteste auch dadurch, dass solche Bogen immer an gewissen Punkten stär-

ker als an andern das Vermögen besassen, durch Erwärmung oder Erkältung zur Strömung disponirt zu werden.

Werden zwei Metalle zu einem geschlossenen Bogen nicht durch sich selbst, sondern durch ein drittes, z. B. Antimon und Wismuth durch Kupfer, verbunden, und erwärmt man nun die Berührungsstelle bei *b*, so ist die Ablenkung von derselben Art, als wenn *A* und *W* auch in *a* und *c* mit einander verbunden wären, und *K* äussert nur dadurch einen Einfluss, dass es den vom Strom zu durchlaufenden Weg verlängert, und dadurch die Kraft desselben schwächt, ohne jedoch seine Richtung zu verändern.

Wird dagegen *b* kalt gelassen, aber *a* und *c* erwärmt, so verfolgt der Strom die umgekehrte Richtung von vorhin, und zwar die, welche er verfolgen würde, wenn *a* und *c* unmittelbar, mit Weglassung von *K*, zusammengelöthet wären und die Löthstelle erhitzt würde.

Die thermoelektrischen Ketten verhalten sich daher in dieser Beziehung wie die hydroelektrischen, bei welchen es auch ganz gleichgültig ist, ob die Elektromotoren einander unmittelbar oder mittelbar durch Zwischeneinbringung irgend eines beliebigen Metalls berühren. Ueberhaupt lassen sich die thermoelektrischen Ketten ganz mit den hydroelektrischen vergleichen, wenn man die kältere Berührungsstelle der ersteren dem feuchten Zwischenleiter der letzteren entsprechend setzt. Insofern man nemlich voraussetzt, dass der Strom von der erwärmten Stelle ausgehe, und insofern ein solcher Strom nur durch das Uebergewicht der Elektricitäts-Entwicklung an dieser erwärmten Stelle über die Elektricitäts-Entwicklung an der kälteren entsteht, so ist es ganz so, als würde an der kälteren Stelle gar keine El. erregt, und als würde die an der wärmeren erregte El. durch die kältere blos *fortgeleitet*. So wie die feuchten Zwischen-

leiter der hydroelektrischen Ketten, als schlechte Leiter, den Strom bedeutend schwächen, so schwächt die an der kälteren Berührungsstelle der thermoelektrischen Ketten entwickelte El. den Strom, der von der wärmeren ausgeht, durch ihre Repulsivkraft, so dass überhaupt in diesen letzteren Ketten eine Strömung blos, vermöge einer Differenz, sey es nun in der *Spannung* der an beiden Stellen entwickelten El., oder in der *Schnelligkeit*, mit welcher sie entwickelt wird, erfolgen kann.

Diese Analogie der hydroelektrischen und thermoelektrischen Ketten lässt auch erwarten, dass sich wirksame *vielgliedrige* thermoelektrische Ketten nach Art der hydroelektrischen (voltaschen) Säulen werden zusammensetzen lassen, indem man z. B. Wismuth- und Kupferstäbe in abwechselnder Folge zu einem geschlossenen Kreis zusammenlöthet und die Löthungsstellen abwechslungsweise erhitzt und erkaltet, und gerade durch die besondere Art der Wirksamkeit solcher vielgliedriger Ketten wird die Analogie dieser beiden Arten von Ketten auf das Vollkommenste hergestellt und zugleich die oben aufgestellte allgemeine Theorie der geschlossenen Kette bekräftigt.

So wie nemlich eine durch sich selbst geschlossene, aus ganz gleichartigen Paaren zusammengesetzte, hydroelektrische Kette keine grössere Ablenkung der Magnetnadel hervorbringt, als ein einziges Paar (S. 789, 793.), ebenso bringt auch eine geschlossene vielgliedrige thermoelektrische Kette keine grössere Ablenkung, als ein einzelnes Glied hervor, *wenn jedes Glied immer die nemliche Länge behält*, mithin die Länge der ganzen Kette, d. h. der Widerstand der Theile derselben, in demselben Grade zunimmt, als die Zahl der Elemente, aus welchen sie gebildet wird.

Gerade aber, wie die Kraft einer geschlossenen einfachen, oder einer durch sich selbst geschlossenen vielpaarigen hydroelektrischen Kette verstärkt wird, wenn man den

Leitungswiderstand des einzelnen oder der vielen feuchten Zwischenleiter vermindert, d. h. eine bessere Leitungsflüssigkeit anwendet, so wird auch die Kraft einer vielgliedrigen thermoelektrischen Kette verstärkt, wenn man alle einzelnen Metallstäbe kürzer nimmt, und dadurch den Leitungswiderstand vermindert. Aus dem Gesagten folgt aber, dass die Kraft einer solchen vielgliedrigen Kette doch nicht stärker wird, als die Kraft eines einzelnen Gliedes derselben, dass also die Wirksamkeit der thermoelektrischen Kette mit der Anzahl der Glieder blos dann zunimmt, wenn die *Gesamtkette* dabei immer die nemliche Länge behält, welches dadurch erreicht wird, dass man die einzelnen metallischen Glieder in dem Maasse, als sie vervielfältigt werden, zugleich kürzer nimmt. Dieses Resultat ergibt sich aus der allgemeinen Formel für die Wirksamkeit geschlossener Ketten unmittelbar, nach welcher diese Wirksamkeit gleich ist der Summe der elektromotorischen Kräfte dividirt durch die Summe der Leitungswiderstände: es folgt nemlich hieraus, dass wenn die elektromotorische Kraft in demselben Verhältniss vervielfacht wird, als der Leitungswiderstand, keine Verstärkung des Stroms erhalten werden kann, welche aber sofort erhalten wird, wenn bei gleichbleibendem Totalwiderstand die elektromotorische Kraft vervielfältigt wird, wenn also z. B. die Länge der Gesamtkette, d. h. der Totalwiderstand, unverändert bleibt, während die elektromotorische Kraft dadurch vervielfältigt wird, dass man die in mehrere Stücke zerschnittenen Metallstäbe zu einem geschlossenen Kreis zusammenlöthet und nun an den Lötungsstellen in abwechselnder Folge erhitzt und erkaltet.

Man hat mehrere Anordnungen solcher zusammengesetzten Ketten angegeben, von welchen folgende sehr bequem ist. Die Metallstäbe sind hier so gestellt, dass alle Berührungsstellen



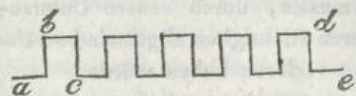
nach oben und nach unten zu liegen kommen, so dass die einen gemeinschaftlich (z. B. mittelst einer heissen Stange) erhitzt, die andern gemeinschaftlich (z. B. durch Eintauchen in gestossenes Eis) erkaltet werden können. Es versteht sich, dass man sich solche Reihen, wenn sie auf die Magnetnadel wirken sollen, als in sich zurücklaufend oder durch einen metallenen Leiter geschlossen vorstellen muss.

Aus der allgemeinen Theorie der geschlossenen Kette ergibt sich auch ferner, dass durch thermoelektrische Ketten die übrigen Wirkungen der geschlossenen Kette ausser den magnetischen, namentlich die physiologischen, chemischen und Verbrennungswirkungen, entweder gar nicht, oder doch nur sehr undeutlich hervorgebracht werden können.

Was die physiologischen und chemischen Wirkungen betrifft, so wird bekanntlich im Allgemeinen ein sehr grosser Widerstand durch den Körper, der diese Wirkungen erfahren soll, in die Kette gebracht. Flüssigkeiten namentlich leisten einen ohne alle Vergleichung grösseren Leitungswiderstand, als metallische Körper, so dass selbst der Totalwiderstand der thermoelektrischen Kette gegen den Widerstand einer auch sehr kurzen Flüssigkeits-Schicht beinahe verschwindet; wirklich lehrt auch die Erfahrung, dass durch die Einbringung eines feuchten Zwischenkörpers in die thermoelektrische Kette die Wirkung derselben so geschwächt wird, dass sie höchstens noch durch sehr empfindliche Galvanometer, oder an den Zuckungen sehr reizbarer Froschpräparate wahrgenommen werden kann.

Am ehesten hätte sich noch erwarten lassen, dass durch thermoelektrische Ketten Verbrennungswirkungen sollten hervorgebracht werden können, da, um diese hervorzubringen, ein verhältnissmässig geringer Widerstand in die Kette gebracht wird; durch die Erfahrung wurden jedoch auch in dieser Beziehung bis jetzt keine deutlichen Wirkungen nachgewiesen.

Nobili hat der mit einem Multiplikator in Verbindung gesetzten thermoelektrischen Kette eine solche Einrichtung gegeben, dass sie ein höchst empfindliches *Thermoskop* abgibt. Der Apparat besteht aus 6 zusammengelötheten Wismuth- und Antimon-Paaren von folgender Form:



Das erste Antimonstück ist *ab*, und das erste Wismuthstück *bc*, und so abwechselnd bis zum Wismuthstück *de* am andern Ende. Diese Vorrichtung befindet sich aber nicht in einer Ebene, sondern in einem Kreise aufgestellt, so dass sie einen kleinen Raum einnimmt, und *a* und *e* einander nahe zu liegen kommen. Der ganze Apparat ist in einer Büchse befestigt, worin er mit einem nicht leitenden Kitt umgossen wird, so dass nur die in die Höhe stehende Bogenreihe *bd* etwas über dem Kitt erhöht bleibt. Jedes der Enden *a* und *e* wird zuvor an einen Kupferstreifen befestigt, die beide an der Seite der Büchse hervorstehen und mit den Enden eines Multiplikators in Verbindung gesetzt werden, welcher aus schon angeführten Gründen für diesen Zweck aus *starkem* Kupferdraht und einer *geringen* Anzahl von Windungen bestehen muss, und mit der Nobilischen Doppel-Nadel (S. 732.) versehen ist. — Wird nun die Temperatur der unbedeckten Bogenreihe *bd* nur um einen Grad verändert, so zeigt sich sogleich eine Abweichung der Magnetnadel. Bei zwei Graden beträgt die Abweichung schon 30° bis 40° . — Man sieht also, dass dieser Apparat die Dienste eines höchst empfindlichen Thermoskops oder vielmehr eines Differentialthermometers leistet, indem eine Aenderung z. B. in der Temperatur der die Büchse umgebenden Luft zunächst nur die unbedeckte Bogenreihe *bd*, nicht aber die mit einem nicht leitenden Kitt umgossene Bogenreihe *ae* afficirt. Aus der Richtung der Ablenkung der Magnetnadel schliesst man, ob die obere unbedeckte Bogenreihe in Vergleichung

mit der unteren eine Erhöhung oder eine Erniedrigung der Temperatur erfahren hat.

Unipolare Leiter.

Ich habe noch von einer Thatsache zu sprechen, die sehr auffallend erscheinen musste, durch neuere Untersuchungen jedoch, wenn sich deren Richtigkeit allgemein bewähren sollte, alles Wunderbare verloren haben würde.

Erman hatte gefunden, dass der Uebergang der EL. von den metallischen Polen der Säule zu gewissen Körpern für die eine Art von EL. erschwerter erscheint, als für die andere, so dass solche Körper unter gewissen Umständen für die eine Art von EL. isolirend wirken, während sie die andere Art von EL. abzuleiten vermögen. Nach der Eigenschaft, vorzugsweise die positive oder negative EL. abzuleiten, theilt Erman diese Art Leiter in *positiv-unipolare* Leiter, wohin die Flammen aller sehr wasserstoffreichen Körper, z. B. des Alkohols, der fetten und ätherischen Oele, des Wachses, Camphers, der Harze u. s. f. gehören, und in *negativ-unipolare* Leiter, wohin der ganz trockene Eiweissstoff, die ganz trockene alkalische Seife, die Flamme des Phosphors gehören.

Der Fundamentalversuch Ermans ist folgender:

1) Man errichtet eine mit einer gut leitenden Flüssigkeit geschichtete voltasche Säule, die aus so vielen Plattenpaaren besteht, dass sie auch ohne Anwendung des Condensators an ihren Polen elektroskopische Erscheinungen zeigt. Steckt man hierauf in das eine Ende eines prismatischen Stücks *recht trockener* alkalischer Seife einen Metalldraht, der mit dem Boden in Verbindung steht, und berührt mit dem andern Ende des Seifenprismas *irgend einen* der beiden isolirten Pole der Säule, so wird sich der berührte Pol sogleich entladen, die Divergenz des daselbst

befindlichen Elektroskops wird Null, dagegen nimmt die Divergenz des Elektroskops am andern Pol zu; kurz man erhält denselben Erfolg, wie wenn der vom Seifenprisma berührte Pol mit dem Boden in leitender Verbindung gestanden hätte.

2) Schliesst man dagegen eine an beiden Polen isolirte Säule auf die Weise, dass man in die beiden Enden des Seifenprismas Metalldrähte steckt, die sich nach beiden Seiten zu den Polen begeben, so divergiren die Elektroskope noch wie zuvor, so dass die Seife als Nichtleiter zu wirken scheint.

3) Berührt man aber jetzt die Seife einen Augenblick mit einem Metalldraht, der mit dem Boden in Verbindung steht, so fällt das Elektrometer am negativen Pol sogleich zusammen, während das Elektrometer am positiven Pol das Maximum der Divergenz erlangt.

Aus n^o. 3. folgt, dass die Seife blos die negative El. ableitet, und dieses ist selbst dann der Fall, wenn man sie ganz nahe an dem Draht berührt, der sich zum positiven Pol der Säule begibt, denn auch dann bleibt dieser positive Pol isolirt, d. h. das an demselben angebrachte Elektroskop behält seine Divergenz bei. Dieses erhellt noch weiter auf das Bestimmteste aus folgender Erfahrung. Wenn man, während die Seife die Verbindung zwischen beiden Polen der Säule herstellt, mit benetzten Fingern zugleich den negativen, in die Seife gehenden Polardraht, und die Seife selbst berührt, so erhält man keinen Schlag und die Elektrometer verhalten sich, wie bei n^o. 3. angeführt wurde. Das negative nemlich bleibt Null, und das positive erreicht das Maximum ebenso, wie bei blosser Anlegung der Hand an die Seife. Berührt man aber mit benetzten Fingern den positiven Draht und die Seife selbst, so erhält man einen Erschütterungsschlag: die Elektrometer fallen zusammen und der Kreis ist

geschlossen. Dieser Erfolg beweist, dass *durch die Seife hindurch* die positive El. vom positiven Pol nicht in den Körper eindringen und sich mit der vom negativen Pol aus in denselben eindringenden negativen El. verbinden kann, während eine solche Verbindung erfolgt, wenn man den positiven Draht berührt, und so die positive El. ableitet, zugleich aber die Seife berührt und damit auch die negative El., die in der Seife keinen Widerstand findet, ableitet.

Der Erfolg von n^o. 2. lässt sich nur durch die Annahme erklären, dass die negative El. eine eben so grosse Schwierigkeit findet, von der Seife zum Metall überzugehen, als die positive El. eine Schwierigkeit findet, vom Metall zur Seife überzugehen. Denn wäre dieses nicht der Fall, so würde kein Grund vorhanden seyn, warum nicht die negative El. durch die Seife hindurch in den positiven Draht übertreten, dort die positive El. neutralisiren, und die Kette geschlossen werden sollte.

Dass übrigens die Seife der positiven El. den *Durchgang* durch ihre Substanz nicht verwehre, wenn sie nur einmal den *Uebergang* zu ihr gefunden hat, erhellt daraus, dass wenn man einen feuchten Leiter an den positiven Draht und die Substanz der Seife andrückt, die positive El. eben so gut den Weg durch sie findet, als die negative. Unterbricht man z. B. die Continuität eines der in die Seife befestigten Drähte durch einen Wasserzersetzungsgesetz, so wird, so lange die Poldrähte bloß durch die trockene Seife mit einander in Verbindung stehen, keine Wasserzersetzung statt finden, weil (vergl. n^o. 2.) die Strömung so gut als unterbrochen ist. Legt man nun eine befeuchtete Tuchscheibe an den *negativen* Polardraht so, dass sie zugleich die Fläche der Seife berührt, so wird immer noch keine Wasserzersetzung statt finden, denn die Verhältnisse werden dadurch nicht geändert, da die Seife für sich, ohne einen solchen feuchten Leiter, die negative El. durchlässt. Sobald man aber den feuchten Leiter zwischen den *positiven* Draht und

die Substanz der Seife andrückt, so stellt sich augenblicklich die Wasserzersetzung ein: die vorher divergirenden Elektroskope fallen zusammen, die Säule ist geschlossen. Da schon die geringste Menge von Feuchtigkeit diesen Erfolg hervorbringt, so ergibt sich die Nothwendigkeit, die Seife *ganz trocken* anzuwenden, wenn man an ihr die Zeichen der Unipolarität beobachten will. Der Erfolg n^o. I. erklärt sich durch die Annahme, dass der Uebergang der Elektricitäten zwischen Seife und Metall nicht absolut verhindert, sondern nur so erschwert ist, dass sich nicht alle El. in dem Maasse, als sie sich an den Polen ansammelt, durch die Berührungsstelle der Seife mit dem Metall hindurch schnell genug zu ∞ E. vereinigen kann, während diese Schwierigkeit bei der Ableitung blos des Einen Pols nicht in Betracht kommt, da die Ableitung doch jedenfalls unendlich grösser für den abgeleiteten, als für den durch Luft oder andere gute Isolatoren isolirten Pol bleibt.

Das Wunderbare und Unerklärte dieser Erscheinungen würde nun aber ganz wegfallen, wenn sich zeigen liesse, dass der unipolare Leiter blos aus dem Grunde die eine Art von El. nicht ableitet, weil an der Stelle, wo diese El. einströmen sollte, vermöge der Einwirkung der Kette selbst ein Nichtleiter sich bildet, dass also die Ausbildung der Unipolarität eine wahrnehmbare Zeit erfordert, um zu Stande zu kommen. Dieses hat Ohm bei der Seife wirklich nachgewiesen, denn er fand, dass eine zwar sehr kleine, doch wahrnehmbare Zeit erfordert wird, um bei ihr die Unipolarität zu Stande zu bringen, dass also die Unipolarität vermöge einer chemischen Wirkung der Kette auf die Seife entsteht, einer Wirkung, die auf der Bildung eines schlechtleitenden Ueberzugs an dem mit dem positiven Pol verbundenen Ende des Seifenprismas, vermuthlich auf der Ausscheidung einer fetten Säure, Talgsäure oder Oelsäure, beruht.

Was diese Erklärung sehr unterstützt, ist die von Ohm

entdeckte Thatsache, dass auch die concentrirte Schwefelsäure ausgezeichnet negativ unipolare Eigenschaften besitzt, aber nur unter solchen Umständen, wo sich ein schlecht leitender Ueberzug bilden kann, und dass diese Unipolarität hier eine sehr merkliche Zeit zur Ausbildung bedarf. Zwischen Polardrähten von Platin oder Gold nemlich, auf welche Metalle die Schwefelsäure keine Einwirkung zeigt, kommt auch keine Unipolarität zu Stande, wohl aber zwischen Polardrähten von Zink oder Messing, vermöge Bildung eines in concentrirter Schwefelsäure unauflöslichen Ueberzugs von schwefelsaurem Zinkoxyd.

Was die übrigen Körper betrifft, von denen bisher unipolare Eigenschaften bekannt waren, wie trockener Eiweissstoff, Flammen u. s. f., so ist durch Versuche bis jetzt nicht ausgemittelt, ob sie wirklich von der Bildung eines schlecht leitenden Ueberzugs abhängig seyen; den Hauptumstand jedoch, dass die Ursache der Unipolarität nicht schon ursprünglich in den Körpern vorhanden sey, hat Ohm bei einigen Flammen wiedergefunden. — Dieser Gegenstand bedarf noch weiterer Untersuchungen.

Einfluss des ungleichzeitigen Eintauchens homogener Metalle auf die Erregung und Richtung des Stroms.

Eine andere, sehr merkwürdige und bis jetzt ganz unerklärte Thatsache ist folgende.

Wenn man zwei Platten eines homogenen Metalls an den Enden eines Multiplicatordrahts befestigt, hierauf zuerst die eine Platte für sich in ein Gefäß mit saurem oder salzigem oder sogar gemeinem Wasser taucht, dann nach einiger Zeit die andere hinzufügt, so entsteht immer ein Strom, und die Richtung dieses Stroms zeigt an, dass das früher eingetauchte Metall sich *positiv* gegen das später eingetauchte verhält. Zieht man jetzt die zuerst eingetauchte Platte her-

aus, während man die andere in der Flüssigkeit lässt, und taucht sie dann nach einiger Zeit wieder hinzu, so kehrt sich die Richtung des Stroms um, *indem sich wieder das zuletzt eingetauchte Metall negativ verhält*. Man kann auf diese Weise die Umkehrung der Strömung so oft wiederholen als man will, ohne dass die Erscheinung merklich an Intensität abnimmt, und es ist dabei gleichgültig, ob man das herausgezogene Metall abwischt oder nicht. Die Erscheinung selbst aber, d. h. die Stärke der durch das ungleichzeitige Eintauchen erregten Strömung nimmt immer mehr ab, je längere Zeit das zuletzt eingetauchte Metall neben dem zuerst eingetauchten in der Flüssigkeit sich befindet, und die Strömung verschwindet am Ende gänzlich, lässt sich aber dann durch erneuertes ungleichzeitiges Eintauchen sogleich wieder herstellen.

Eine Bedingung, damit durch das ungleichzeitige Eintauchen eine Strömung erfolge, scheint zu seyn, *dass die Flüssigkeit eine merkliche chemische Reaction auf das Metall ausübe*. Man findet nemlich, dass diese Erscheinung um so leichter hervorgerufen wird, je leichter oxydirbar die Metalle sind, daher sie besonders bei dem Zink sehr auffallend ist, und bei diesem Metall, bei Anwendung eines empfindlichen Multiplicators, schon mittelst blossen Brunnenwassers zum Vorschein kommt, jedoch um so lebhafter ist, je mehr Salz, oder auch, bis auf eine gewisse Grenze, je mehr Säure dem Wasser zugefügt wird. In concentrirten Säuren wird die Erscheinung undeutlicher, vielleicht, weil die durch das ungleichzeitige Eintauchen erregte Differenz durch die Säure zu schnell wieder aufgehoben wird, um wahrnehmbar zu werden, oder weil der Einfluss der bei verschiedenen Zinkplatten in einem gewissen Grade immer stattfindenden Heterogenität über den Einfluss des ungleichzeitigen Eintauchens das Uebergewicht erhält, so dass der Ausschlag bald nach dieser bald nach jener Richtung erfolgt,

je nachdem diese beiden Einflüsse nach derselben oder nach entgegengesetzter Seite wirksam sind.

Wenn nun aber gleich die durch das ungleichzeitige Eintauchen erregte Strömung bei leicht oxydirbaren, d. h. bei elektropositiven Metallen auffallender ist, als bei schwieriger oxydirbaren negativen, so zeigt sie sich doch auch bei diesen letzteren, nur scheint dann eine stärker eingreifende Flüssigkeit erforderlich zu seyn.

Auch bei andern Arten chemischer Einwirkung! als der oxydirenden, zeigt sich diese Erscheinung, namentlich wenn man sich einer Schwefelleberlösung bedient, in welchem Fall bei Silber und Kupfer eine sehr starke Wirkung erfolgt; auch hier verhält sich das später eingetauchte Metall negativ gegen das früher eingetauchte. Auch in alkalischen Lösungen, die übrigens nach Art der Säuren, nemlich durch indirecte Oxydation zu wirken scheinen, verhält sich das später eingetauchte Metall negativ.

Es war natürlich, dass man diese Erscheinungen durch eine chemische Aenderung des früher eingetauchten Metalls zu erklären suchte. Diese Erklärung hält aber schon deswegen nicht Stich, weil dann namentlich bei dem Zink gerade der entgegengesetzte Erfolg beobachtet werden müsste. Das Zink strebt nemlich sich im Wasser zu oxydiren, oxydirtes Zink ist aber negativ gegen blankes, mithin sollte gerade das zuerst eingetauchte Zink negativ gegen das zuletzt eingetauchte seyn, während doch das Gegentheil beobachtet wird. Man mag ferner zwei ganz frisch gefeilte Zinkplatten, oder eine frisch gefeilte und eine an der Luft ganz matt gewordene gegen einander in kochsalzhaltigem Wasser prüfen: immer zeigt sich die zuerst eingetauchte positiv gegen die zuletzt eingetauchte, man mag nun die frische oder die matte Zinkplatte zuerst eingetaucht haben. Wenn man endlich eine Zinkplatte längere Zeit eingetaucht lässt, sie dann herauszieht, die andere hin-

eintaucht, und gleich nachher die erste wieder hinzu- taucht, so wird diese erste, ungeachtet sie längere Zeit ge- habt hat, sich in der Flüssigkeit zu verändern, dennoch negativ gegen die andere sich verhalten, die nur ganz kur- ze Zeit in der Flüssigkeit verweilt hatte. — Die Luft hat auf diese Erscheinung keinen Einfluss, indem sie sich nach Fe ch- ner in Wasserstoffgas und kohlen saurem Gas ganz auf die gleiche Weise zeigt.

Möglicherweise könnten übrigens die in Schwefelleber- lösung beobachteten Wirkungen nicht von gleicher Natur seyn mit den in sauren und salzigen Lösungen beobachteten, und vielmehr von einer durch die chemische Aenderung be- wirkten *grösseren* Heterogenität des zuerst eingetauchten Metalls herrühren, insofern diese Heterogenität durch den Einfluss der Luft sehr schnell zerstört wird, und es sich da- her erklären liesse, warum, wenn man das zuerst hineinge- tauchte Metall heraus an die Luft zieht, und es dann wie- der nach einiger Zeit hineintaucht, die Richtung der Strö- mung die entgegengesetzte wird, indem das an die Luft ge- brachte Metall die durch die chemische Wirkung hervorge- brachte Heterogenität schnell verloren haben und dadurch in seinen ursprünglichen elektrischen Zustand zurückgesetzt worden seyn könnte.

Ueber das Verhältniss der gemeinen Elektrizität zur gal- vanischen Elektrizität.

Die vollkommene Identität der gemeinen Elektrizität, wie sie z. B. durch Reiben erregt wird, mit der galvani- schen Elektrizität, deren Erregung auf der Berührung hete- rogener Körper beruht, erhellt schon aus dem bisher Gesagten zur Genüge. Ich stelle die hierauf bezüglichen schon er- wähnten Thatsachen hier zusammen, und füge noch einige weitere hinzu.

1) Leiter der gemeinen El., wie Metalle, Kohle u. s. f.

sind auch Leiter der galvanischen; Körper dagegen, welche wie z. B. Glas, Schwefel, die gemeine El. nicht leiten, verwehren auch der galvanischen El. den Durchgang.

2) Die galvanische El. wirkt auf das Elektrometer, d. h. sie äussert die elektrischen Anziehungen und Abstossungen, wie die gemeine El.

3) Die galvanische El. ist, gerade wie die gemeine, fähig, eine Leidner Flasche oder Batterie zu laden.

4) Die durch einen galvanischen Schlag erregte Empfindung ist ähnlich derjenigen, welche man erhält, wenn man eine Leidner Flasche durch den Körper sich entladen lässt.

5) Die galvanische, wie die gemeine El. nimmt durch Luft und andere Nichtleiter ihren Weg in Gestalt von Funken, die von einem eigenthümlichen Geräusch begleitet sind; auch lassen sich durch gemeine sowohl als durch galvanische El., Metalle in Fluss bringen, glühend machen und wirklich verbrennen; andere brennbare Körper, wie Phosphor, Schwefel, Naphtha, Schiesspulver, sowohl mittelst des gemeinen elektrischen, als mittelst des galvanischen Funkens entzünden.

6) Endlich lassen sich auch solche Wirkungen, von welchen man zum Theil früher geglaubt hatte, dass sie blos durch die galvanische El. hervorgebracht werden können, namentlich die zersetzenden Wirkungen auf chemisch verbundene Körper, so wie die Wirkungen auf die Magnetaedel, durch die gemeine El., wiewohl mit bedeutender Schwierigkeit, hervorbringen.

Deimann und Troostwyck fanden zuerst, dass bei jedem durch das Wasser hindurch geleiteten Entladungsschlage einer Leidner Flasche Gasblasen sich von den Spitzen der in das Wasser reichenden Drähte erheben, die sich als ein Gemeng von Sauerstoffgas und Wasserstoffgas verhalten. Ritter bemerkte, dass das Sauerstoffgas blos von dem mit dem positiven Beleg der Flasche in Verbindung stehenden Draht, das

das Wasserstoffgas bloß von dem negativen Draht sich erhebt, dann nemlich, wenn der mit dem positiven Beleg in Verbindung gesetzte Draht ein edles Metall ist: ist dieser Draht ein unedles Metall, so erscheint am positiven Draht kein Sauerstoffgas, weil es den Draht oxydirt, und nur am negativen kommt Gas zum Vorschein. Wollaston dagegen erhielt immer an jedem Draht ein Gemeng von Sauerstoffgas und Wasserstoffgas. Es gelang ihm, mittelst eines sinnreichen Verfahrens, das Wasser durch sehr schwache Grade gemeiner El., und ohne alle Anwendung von verstärkten Schlägen, zu zersetzen. Höchst feine Gold- oder Platindrähte, die man in eine feine Spitze endigen liess, wurden in gläserne Haarröhrchen gesteckt, das Ende des Röhrchens an das spitzige Ende des Drahts angeschmolzen, hierauf so weit von der Glasmasse abgeschliffen, bis gerade die Spitze des Drahts zum Vorschein kam. Leitete nun Wollaston Elektrizität, die aus dem Conductor einer Elektrisirmaschine in Funkenform auf den Draht schlug, mittelst der so zubereiteten Spitze des Drahts in Wasser, so wurde dieses zersetzt. Es gelang ihm sogar, das Wasser bei unmittelbarer Berührung des Drahts mit dem positiven oder negativen Conductor, so dass mithin gar keine Funken entstehen konnten, zu zersetzen, wenn er die Verfeinerung der Endspitze des Drahts auf das Aeusserste trieb, was auf folgende Weise geschah. Er füllte ein Haarröhrchen mit einer Auflösung von Gold in Königswasser und verjagte die Säure durch Erhitzung, so dass ein dünnes Goldhäutchen zurückblieb, welches das Innere der Röhre überzog und sich durch Schmelzen des Haarröhrchens in einen Goldfaden verwandelte, der sich mitten durch das Glas hinzog.

Wurde nun die El. durch das Ende dieses Fädchens in das Wasser geleitet, so bedurfte es keiner von dem Conductor auf das andere Ende überschlagenden Funken, sondern dieses andere Ende konnte unmittelbar mit dem Conductor

in Berührung stehen, und man erhielt dessen ungeachtet einen zusammenhängenden Strom kleiner Gasblasen. Als Wollaston einen solchen Draht mit dem positiven, einen zweiten mit dem negativen Conductor einer Elektrisirmaschine in Berührung brachte, und die feinen Spitzen derselben in Wasser leitete, erhielt er zwei Gasströme. *Immer aber erhielt er von jedem der beiden Drähte Sauerstoffgas und Wasserstoffgas zugleich.*

Man sieht hieraus, dass zwar durch gemeine wie durch galvanische El. das Wasser zersetzt werden kann, dass aber dennoch diese beiderlei Wirkungsarten nicht identisch sind, insofern bei der Zersetzung des Wassers durch gemeine El. nicht zwei Pole erfordert werden, sondern eine einzige Art von El. ausreicht, und an Einem Draht die beiden Bestandtheile des Wassers zugleich zum Vorschein kommen, während bei der Zersetzung des Wassers durch galvanische El. zwei entgegengesetzt elektrische Pole in Thätigkeit sind und an jedem einzelnen Pol nur Ein Bestandtheil des Wassers zum Vorschein kommt.

Zwar versichert Davy, er habe, bei sorgfältiger Vermeidung von Funken, auch nach Wollaston's Verfahren die beiden Bestandtheile des Wassers gesondert erhalten, indem er die feine Spitze des Drahts in isolirtes destillirtes Wasser leitete, das andere Ende des Drahts mit einem Conductor (positiven oder negativen) in Berührung brachte und die in das Wasser geleitete El. durch befeuchtete baumwollene Fäden in die Atmosphäre sich zerstreuen liess. Wurde der Draht mit dem positiven Conductor in Berührung gebracht, so entband sich an der Spitze Sauerstoffgas mit etwas Stickgas gemengt; wurde er dagegen mit dem negativen Conductor in Berührung gebracht, so entband sich Wasserstoffgas mit ein wenig Sauerstoffgas und Stickgas. In beiden Fällen betragen die fremden Gasarten nicht $\frac{1}{30}$ des ganzen Gasvolumens und rührten höchst wahrscheinlich von

der dem Wasser beigemengten atmosphärischen Luft her. Was den Wasserstoff des zersetzten Wassers in dem ersten und den Sauerstoff in dem zweiten Fall betrifft, so nimmt Davy an, dass sie an den Punkten entbunden worden seyen, wo die Zerstreung der El. in die Atmosphäre vor sich gieng, was er jedoch durch Versuche nicht nachgewiesen hat.

Aber auch durch diese Erfahrung von Davy wird die Wasserzersetzung, welche durch gemeine El. hervorgebracht wird, mit derjenigen Wasserzersetzung, welche die galvanische El. bewirkt, nicht identificirt, denn bei der ersten Art von Zersetzung kommt dieser Erfahrung zufolge zwar ein Bestandtheil des Wassers gesondert an einem Pol zum Vorschein, der andere Bestandtheil des Wassers erscheint aber nicht am entgegengesetzten Pol; an dem negativen Pol erscheint Wasserstoffgas, aber nur das Wasserstoffgas des an diesem Pole zersetzt werdenden Wassers, nicht auch zugleich das Wasserstoffgas des Wassers, welches an dem andern Pol zersetzt wird; dasselbe gilt für das am positiven Pole erscheinende Sauerstoffgas. Die Pole sind keine wahren Pole, denn die Wirkung eines jeden der beiden sogenannten Polardrähte ist eine isolirt für sich bestehende, die von der Wirkung des andern Polardrahts durchaus unabhängig ist. Gerade das, was die Zersetzung des Wassers durch die galvanische El. charakterisirt, nemlich die Ueberführung des einen Bestandtheils des Wassers von einem Pol zum andern, die Abhängigkeit beider Pole von einander, findet bei der Zersetzung des Wassers durch gemeine El. nicht statt. Diese Unabhängigkeit der Pole, oder vielmehr der Spitzen für die Zersetzung von einander, lässt sich erweisen, wenn man eine derselben durch einen Draht oder Finger ersetzt; diese Veränderung stört die Wirkung der behaltene Spitze nicht im Geringsten, wiewohl an dem Draht oder Finger alle Wirkung ausbleibt. Faraday hat gezeigt, dass die Menge des bei elektro-chemischer Zersetzung

zerlegten Stoffs nicht der Intensität, sondern der Quantität der durchgegangenen Elektricität proportional ist. Bei dem Wollaston'schen Versuche ist aber dieses nicht der Fall. Wenn, bei einem unveränderten Spitzenpaar, die Elektricität in Funken aus der Maschine dringt, wird eine gewisse Menge Gas entwickelt; macht man die Funken kürzer, so entwickelt sich weniger Gas; und verschwinden die Funken ganz, so wird kaum eine merkliche Menge von Gas in Freiheit gesetzt.

In Beziehung auf die Identificirung der gemeinen El. mit der galvanischen, was die Wasserzersetzung betrifft, hat mithin das sinnreiche Verfahren Wollaston's kein neues Resultat geliefert, insofern man schon vorher wusste, dass das Wasser durch gemeine El. zersetzt werden kann. Das Eigenthümliche dieses Verfahrens besteht vielmehr darin, dass sich mittelst desselben das Wasser auch durch eine sehr schwache El. zersetzen lässt, indem die mangelnde Stärke der El. durch die ausserordentliche Feinheit der die El. dem Wasser zuführenden Drahtspitzen compensirt wird.

Dieses wird durch folgende Erörterung deutlich werden. Wir wissen, dass die El. auf der Oberfläche der Körper sich befindet, und daselbst durch den Druck der Luft fest gehalten wird. Man kann sich vorstellen, dass die El. eine mehr oder weniger dicke Schicht bilde, die von der atmosphärischen Luft umgeben ist, welche das Ausströmen der El. bis auf eine gewisse Grenze verhindert, und dass diese elektrische Schicht gleichsam in einem durch die atmosphärische Luft gebildeten Gefässe eingeschlossen sey. Hat die elektrische Schicht eine geringe Dicke, d. h. ist die Repulsivkraft der Theilchen der El. nicht sehr stark, so wird die El. nicht im Stande seyn, dieses Gefäss zu durchbrechen, d. h. sie wird von der Oberfläche eines isolirten Leiters nicht ausströmen. Nimmt dagegen die Dicke der Schicht bis auf einen gewissen Grad zu, so wird die El. das Gefäss durchbrechen, den Druck der atmosphärischen Luft über-

winden und ausströmen. Theorie und Erfahrung zeigen aber, dass die Dicke dieser elektrischen Schicht, oder was auf Dasselbe hinauskommt, der Druck, den die El. gegen die umgebende Luft ausübt, an den verschiedenen Stellen der Oberfläche eines Leiters nicht immer die gleiche ist; bei einem kugelförmigen Leiter ist er überall der gleiche, bei einem Ellipsoid dagegen an den Enden der grossen Achse beträchtlicher als an den Enden der kleinen Achse, und der Unterschied in der Grösse dieses Drucks ist um so grösser, je grösser die grosse Achse in Vergleichung mit der kleinen ist. An Spitzen endlich müsste der Druck des elektrischen Fluidums unendlich gross werden, wenn sich die El. daselbst anhäufen könnte. Daher erklärt sich das Vermögen der Spitzen, in der nicht leitenden Luft die El. mit der sie geladen sind, schnell ausströmen zu lassen; daher erklärt sich mithin, wie eine schwache El., die man den Drähten mittheilt, durch die grössere Schnelligkeit ihres Ausströmens aus Spitzen compensirt wird, und wie diese Compensation in einem um so höheren Grade statt findet, je mehr sich die Spitze, durch welche die El. ausströmt, dem Ideal der Spitze, d. h. dem mathematischen Punkte, nähert.

Der Versuch Wollaston's ist daher weiter nicht als eine Wiederholung des Versuchs von Troostwyck und Deimann in verfeinerter Weise. Die beobachtete Zersetzung des Wassers erfolgt nicht in Folge einer *Strömung*, wie bei der wahren elektrochemischen Zersetzung, sondern scheint von einer mechanischen Wirkung der El. bedingt zu seyn, wie die Zersetzungen verschiedener zusammengesetzter Gasarten durch Elektrizität.

Uebrigens ist es sehr wahrscheinlich, dass auch mittelst eines solchen Apparats Wasser in analoger Weise, wie durch die voltasche Elektrizität, zersetzt werden könne, nur ist die Zersetzung, wegen der überaus schwachen Strömung höchst unbedeutend. Durch die oben S. 826. angeführten Versuche Faraday's, in welchen an den Grenzen der zersetzten werdenden Flüssigkeit Säure und Alkali gegen Luft durch gemeine Elektrizität ausgeschieden wird, ist übrigens

die Identität der gemeinen und der voltaschen Elektricität auch in Beziehung auf elektrochemische Zersetzung auf das Vollständigste erwiesen, ungeachtet in Bezug auf die Gegenwart oder Abwesenheit, oder wenigstens die Natur der für gewöhnlich Pole genannten Theile (welche in jenen Versuchen die Grenzflächen von Luft und Flüssigkeit sind), bedeutende Verschiedenheiten statt finden.

Sofern also nach den Versuchen Faraday's die durch gemeine El. bewirkte elektrochemische Zersetzung ganz von gleicher Art ist mit der, welche unter den gewöhnlichen Umständen von der voltaschen Säule hervorgebracht wird, so ist damit auch erwiesen, dass die gemeine El. eine *Strömung*, wie die voltasche, hervorzubringen vermag. Einen noch entscheidenderen Beweis hiefür liefern die Versuche Colladon's, welchen zufolge bei Anwendung eines mit der Nobilischen Doppelnadel versehenen Multipliers es in der That gelingt, eine Ablenkung der Magnetnadel durch continuirliche Ströme gewöhnlicher Reibungselektricität hervorzurufen; in diesem Fall müssen jedoch die Windungen des Multipliers weit sorgsamer, als für Versuche mit der Berührungselektricität isolirt werden, und ein einfaches mit Seide Ueberspinnen ist nicht hinreichend. Colladon setzte das Drahtende eines mit der Doppelnadel versehenen Multipliers von 100 Windungen mit dem äussern Beleg einer geladenen Leidner Batterie von 30 Flaschen, welche 4000 Quadrat Zoll Fläche darboten, in Verbindung, während das andere mit einer Spitze versehene Ende die El. vom Knopfe des innern Belegs ableitete. Die Nadel begann abzuweichen, so bald die Spitze in einer Entfernung von 4 bis 5 Centimetern vom Knopfe sich befand; bei grösserer Annäherung stieg die Abweichung. Eine viel grössere Abweichung wurde bei Anwendung eines Multipliers von 500 Windungen erhalten, dessen Draht doppelt mit Seide übersponnen, und bei welchem jede Reihe der obern Win-

dungen von den darunter liegenden durch Wachstaffet getrennt war; es reichte dann schon eine einzige Leidner Flasche von 1 Quadratfuss Oberfläche hin. Auch als die beiden Enden des Multipliers an dem positiven und negativen Conductor einer Elektrisirmaschine befestigt wurden, wich die Nadel ab, sobald man zu drehen anfieng, und erlangte eine constante Abweichung von 35° bis 36° , die durch Veränderung in der Geschwindigkeit des Drehens der Maschine beliebig vermehrt oder vermindert werden konnte.

Diese Angaben Colladon's sind durch Faraday vollkommen bestätigt worden. Letzterer fand, dass unvollkommene Leiter, wie Wasser, Salzlösungen u. s. f., weit geeigneter zur Darlegung dieser Erscheinungen sind, als andere Arten der Entladung, z. B. durch Spitzen und Knöpfe, insofern die erstere Entladungsart den Schlag einer kräftigen elektrischen Batterie in einen schwachen Funken oder vielmehr continuirlichen Strom verwandelt, und man dabei wenig oder gar keine Gefahr läuft, den Magnetismus der Nadel zu stören.

Die Existenz einer, wenn auch noch so schwachen, Strömung, wie sie die gemeine El. hervorruft, vollendet den Beweis, dass die gemeine El. völlig identisch ist mit der galvanischen, und dass man daher kein besonderes galvanisches, von dem elektrischen verschiedenes, Agens anzunehmen habe, wie man in frühern Zeiten zum Theil geglaubt hatte. Zugleich deutet diese Thatsache nebst andern Erfahrungen darauf hin, dass die Verschiedenheit in den Wirkungen der gemeinen und der galvanischen El. blos in der *Verschiedenheit der Erregungsart* der El. begründet sey. Diese Verschiedenheit scheint darinn zu bestehen, dass die galvanische El., vermöge ihrer *eigenthümlichen Erregungsart durch Berührung heterogener Metalle, augenblicklich wieder erzeugt wird, so wie sie abgeleitet wird, während selbst eine starke Reibungselektricität nie so conti-*

nirlich, sondern in kleinen auf einander folgenden Absätzen, gleichsam stossweise, entwickelt wird. Die galvanische Elektrizität ist daher im Allgemeinen durch die *grosse Menge* (bei geringer Spannung), die gemeine Elektrizität durch die *grosse Spannung* (bei geringer Menge) der entwickelten El. wirksam.

Die Wirkungen der zambonischen Säulen sind vorzüglich geeignet, über diesen Gegenstand Licht zu verbreiten; diese Wirkungen stehen gewissermassen zwischen den Wirkungen einer voltaschen Säule und den Wirkungen, welche die Reibungselektrizität gewöhnlich hervorbringt, in der Mitte.

In diesen Säulen wird die El. auf dieselbe Weise, wie in der voltaschen, nemlich durch Berührung heterogener Körper erregt; aber die an den Polen einer zambonischen Säule abgeleitete El. wird, wegen der schlechten Leitung in der Säule, nur langsam wieder ersetzt; daher wird auch, zumal wenn die Scheiben nicht bedeutend gross sind, eine geraume Zeit erfordert, um eine Leidner Flasche bis auf das Maximum zu laden, gerade wie es hierzu mehrerer Umdrehungen einer Elektrisirmaschine bedarf, während bei der voltaschen Säule Nichts von einem solchen Unterschiede in der Zeit der Ladung je nach der Grösse der angewandten Plattenpaare bemerkt wird; daher sind auch solche trockene Säulen, ungeachtet der verhältnissmässig bedeutenden Spannung der El. ihrer Pole (da gewöhnlich die Anzahl ihrer Plattenpaare sehr gross ist), so wenig geeignet, die Erscheinungen der Strömung und chemische Wirkungen hervorzubringen.

Ueber den Streit, ob die Strömung in der geschlossenen Kette von der chemischen Einwirkung der feuchten Leiter auf die Metalle, oder von der durch die Berührung erregten El. abhängig sey.

Die oben (S. 55. 56.) angeführten Erfahrungen, aus welchen sich ergibt, dass geschlossene Ketten blos dann wirksam sind, wenn sie mit Flüssigkeiten geschichtet werden, welche eine chemische Einwirkung auf die Metalle äussern, und dass die Wirksamkeit solcher Ketten im Allgemeinen um so grösser ist, je stärker die Flüssigkeiten auf die Metalle chemisch einwirken; dass Flüssigkeiten, die gar keine chemische Wirkung auf die Metalle ausüben, wie Alkohol, Oele, die Strömung unterbrechen; dass mit Einem Worte die chemische Wirkung jedenfalls eine der wesentlichsten Bedingungen der galvanischen Wirksamkeit ist, mussten auf die Vermuthung führen, dass die Erregung der strömenden Elektricität in der durch eine Flüssigkeit geschlossenen Kette, der chemischen Einwirkung der Flüssigkeit auf die Erregerplatten beizumessen seyn möchte. Die Theorie, welche dieses annimmt, nennt man die *chemische Theorie* des Galvanismus, im Gegensatz gegen die *Contacts-Theorie*, welche die Ursache der Strömung in die durch Berührung heterogener Metalle erregte Elektricität setzt.

In neuern Zeiten ist man sogar so weit gegangen, auch die nicht-strömende El., d. h. die in Spannung befindliche *Contacts-Elektricität*, welche sich bei dem voltaschen Fundamentalversuch am Condensator zu erkennen gibt, von der oxydirenden Einwirkung von Luft oder Feuchtigkeit auf die Metalle abzuleiten. De la Rive namentlich suchte durch Versuche darzuthun, dass die Metalle durch ihre gegenseitige Berührung nur dann El. zu erregen vermögen, wenn sie durch Luft oder Feuchtigkeit oxydirt werden. Diese in mehrfacher Beziehung höchst unwahrscheinliche An-

sicht ist durch Becquerel und Pfaff widerlegt worden, welcher letztere namentlich fand, dass der voltasche Fundamentalversuch in trocknen, nicht oxydirenden Gasarten ebenso gut, wie in gewöhnlicher Luft gelingt. Ausserdem wird diese Ansicht auch durch den oben (S. 20.) angeführten Versuch von Fechner widerlegt.

Ich werde daher den Streit, die chemische und die Contactstheorie betreffend, hier nur insoweit wieder aufnehmen, als er sich auf die *strömende El.* bezieht, wobei ich grösstentheils bloß auf bereits Gesagtes zu verweisen habe.

Die S. 767. ff. erwähnten Thatsachen sprechen auf den ersten Anblick so laut zu Gunsten der chemischen Theorie, dass man sich nicht wundern darf, wenn Viele ihr vor der Contactstheorie unbedingt den Vorzug einräumen.

Man muss jedoch hiebei in Erwägung ziehen, dass wenn die Wirksamkeit einer Kette bei Anwendung einer stärker chemisch einwirkenden Flüssigkeit verstärkt wird, dieses *nicht nothwendig* von einer Verstärkung der elektromotorischen Kraft, sondern eben so gut von einer Verminderung des Leitungswiderstandes herrühren kann, da die Kraft einer Kette um so grösser ist, je grösser die elektromotorische Kraft und je geringer der Leitungswiderstand ist.

Dass in der That die stärker chemisch einwirkende Flüssigkeit nur dadurch wirksamer ist, dass sie einen geringeren Leitungswiderstand darbietet, wird

1) Durch den oben S. 75 und 76. angeführten, sehr sinnreichen Versuch von Fechner erwiesen, bei welchem die durch die stärker chemisch wirkende Flüssigkeit bedingte Verminderung des Leitungswiderstandes auch denjenigen Elektromotorpaaren zu gut kommt, welche mit blossen Wasser in Berührung sind, und wo es sich dann zeigt, dass das Uebergewicht gerade auf Seite dieser letzteren fällt, indem die elektromotorische Kraft der mit der stärker wirkenden Flüssigkeit in Berührung befindlichen Paare durch

die dabei erfolgende Veränderung ihrer Oberfläche vielmehr vermindert wird.

2) Ein ganz einfacher Versuch von Marianini, der in der Hauptsache mit dem so eben angeführten übereinkommt und zu demselben Resultat führt, ist folgender: Eine Zinkplatte wird mit einer Platinplatte durch den Multiplikator verbunden. Taucht man nun gleichzeitig die Zinkplatte in ein Gefäss mit verdünnter Schwefelsäure, und die Platinplatte in ein anderes Gefäss mit destillirtem Wasser, und verbindet beide Gefässe durch eine mit destillirtem Wasser gefüllte Heberöhre, so wird die Magnetnadel um eine gewisse Anzahl Grade abgelenkt werden. Kehrt man jetzt den Versuch um, indem man, nach guter Abtrocknung der Platten, die Zinkplatte in das Wasser, die Platinplatte in die verdünnte Säure taucht, so wird dennoch eine gleich starke Ablenkung der Nadel erfolgen, da doch nach der chemischen Theorie in dem erstern Fall eine viel stärkere Ablenkung erfolgen sollte als in dem letztern, weil in dem ersteren eine sehr bedeutende, in dem letzteren fast gar keine chemische Einwirkung statt findet. Die Ursache, warum in beiden Fällen eine gleich starke Ablenkung erfolgt, ist offenbar die, weil der Strom in beiden Fällen den gleichen Widerstand in der Flüssigkeit erleidet.

3) Noch bestimmter wird die chemische Theorie durch messende Versuche von Fechner widerlegt, bei welchen die Veränderungen der elektromotorischen Kraft und des Leitungswiderstandes, welche bei Aenderung der erregenden Oberfläche und der Schliessungsflüssigkeit eintreten können, besonders untersucht wurden, und welche beweisen, dass die elektromotorische Kraft in gar keiner wesentlichen Abhängigkeit von der Stärke oder Beschaffenheit der Leitungsflüssigkeit, oder von der Grösse der erregenden Oberfläche steht, dass mithin die Aenderung der Kraft, welche Ketten, aus denselben Platten geschlossen, mit verschiedenen Flüssigkeiten

zeigen, meistens nur auf Rechnung des dadurch veränderten Leitungswiderstandes zu schreiben ist. So fand er z. B. bei einem Plattenpaare aus Zink—Zinn die elektromotorische Kraft merklich gleich für Leitungsflüssigkeiten, deren Gehalt an Salzsäure von $\frac{1}{83}$ bis $\frac{1}{3412}$ Volumen variierte, wodurch die Kraft der Kette selbst von 38.5 auf 5.44 abgeändert wurde.

4) Eine polirte Zinkplatte wird nach Becquere l durch Berührung mit einer salpetersauren Zinkauflösung stets negativ elektrisch, wenn man in die Lösung einen Tropfen Salpetersäure oder Schwefelsäure giesst; dagegen wird Eisen in Berührung mit einer schwefelsauren Eisenlösung positiv elektrisch, wenn man in die Lösung einen Tropfen Schwefelsäure giesst. — Füllt man nun ein Glas mit einer Auflösung von schwefelsaurem Zink, ein anderes mit einer Auflösung von schwefelsaurem Eisen, bringt in ersteres einen Tropfen Salpetersäure, in letzteres einen Tropfen Schwefelsäure, und taucht in das erste eine Zinkplatte, in das zweite eine Eisenplatte, die man durch den Multiplicator verbindet, während die Gefässe durch einen mit destillirtem Wasser genetzten Docht in Verbindung gesetzt werden, so geht nach Marianini der Strom vom Eisen zum Zink, d. h. das Zink verhält sich positiv gegen Eisen, während nach obiger Erfahrung die umgekehrte Richtung statt finden sollte, wenn nemlich, wie die chemische Theorie voraussetzt, bloß die Wirkung der Flüssigkeit auf die Metalle, nicht deren Contactswirkung in Betracht käme. — Bei verschiedenen Abänderungen im Verhältniss der aufgelösten Salze oder der zugesetzten Säure erhält man immer das gleiche Resultat.

5) Auch die Thatsache, dass, man mag Wasser, oder eine verdünnte Säure oder eine Salzlösung als flüssigen Leiter anwenden, die Wirkung der Kette im *ersten Augenblick* der Schliessung immer die allerstärkste ist, spricht gegen die

chemische Theorie, denn nach dieser sollte man erwarten, dass das Maximum der Wirkung erst später eintreten werde, wenn nemlich die Flüssigkeit Zeit gehabt hat, ihren Angriff auf das Metall in der gehörigen Stärke zu äussern.

Wenn jedoch auf der einen Seite die angeführten That- sachen als Beweise gegen die Richtigkeit der chemischen Theorie des Galvanismus betrachtet werden dürfen, so sind sie jedoch auf der andern Seite nichts weniger als geeignet, einen überzeugenden Beweis für die Richtigkeit der Contactstheorie zu gewähren. Ich begnüge mich hier die Schwierigkeiten anzudeuten, welche sich der Contactstheorie entgegenstellen, um später auf diesen Gegenstand noch einmal zurückzukommen.

1) Wenn gewisse Flüssigkeiten blos dadurch die Stärke des Stroms vermehren, dass sie denselben besser leiten, so sieht man zunächst nicht ein, warum eine Flüssigkeit bei einer Combination von zwei Metallen sehr wirksam, bei einer Combination von zwei andern Metallen dagegen unwirksam oder nur sehr wenig wirksam seyn kann, warum z. B. Salpetersäure zwischen Zink und Platin sehr wirksam, zwischen Gold und Platin dagegen unwirksam oder doch sehr wenig wirksam ist; man sieht nicht ein, warum die chemische Wirksamkeit jedenfalls eine der wesentlichen Bedingungen des Leitungsvermögens in den Flüssigkeiten ist.

2) Wir wissen mit Bestimmtheit (vergl. S. 876.), dass auch bei der Berührung flüssiger Körper mit Metallen El. erregt wird. Diesemnach sollten die Flüssigkeiten mit den Metallen unter dem allgemeinen Gesetz der galvanischen Spannungsreihe begriffen seyn. So wie nun (vergl. S. 714.) blos ein beharrlicher Zustand des Gleichgewichts, aber keine continuirliche Strömung eintritt, wenn eine Combination zweier Metalle durch ein drittes geschlossen wird, so sollte dasselbe auch bei Schliessung jener Combination durch eine Flüssigkeit der Fall seyn.

Fechner macht über diesen Streit der chemischen und der Contactstheorie die Bemerkung, dass er im Grunde keinen andern Sinn habe, als den, ob die elektrischen Erscheinungen die einfacheren seyen, aus denen man die chemischen als zusammengesetzte ableiten könne, oder umgekehrt. Bis jetzt sey es nicht geglückt, von den Erscheinungen der Chemie aus alle Erscheinungen der Elektrizität zu erklären, während es dagegen sehr wohl möglich sey, von den Gesetzen der einfachen elektrischen Anziehungen und Abstossungen aus die Erscheinungen der Chemie zu erklären, oder eine Erklärbarkeit derselben vorauszusehen. Dass mehrere Erscheinungen der galvanischen El., namentlich alle Strömungswirkungen, mit Erscheinungen, die wir chemische nennen, wesentlich zusammenhängen, sey keineswegs ein Grund, letztere für die einfachen Grundbedingungen von jenen anzusehen. Wenn man nun versuche, die chemischen Erscheinungen von den elektrischen abzuleiten, so sey solchen Vorstellungen, die durch Thatsachen nicht unmittelbar bewährt werden können, kein anderer Werth beizulegen, als insofern sie zu einer, mit der Erfahrung übereinstimmenden, Verknüpfung der Thatsachen dienen können, und keine andere Gültigkeit, als die relative, die ihre Uebereinstimmung mit dem jetzigen Standpunkt der Wissenschaft mit sich bringt; denn es sey sehr wohl möglich, dass man, anstatt die Kräfte der Chemie auf die der El., oder, wie Einige gethan haben, umgekehrt, zurückzuführen, später die Erscheinungen beider Gebiete einmal aus viel allgemeineren Kräften ableiten werde.

Elektrochemische Theorie.

Ich komme nun zu dem Versuch zurück, die Erscheinungen der Affinität auf die elektrischen Anziehungen und Abstossungen zurückzuführen, einen Versuch, den man, wenn er gleich verschiedener Modificationen fähig ist, allgemein mit dem Namen der *elektrochemischen Theorie* bezeichnet.

Die Erscheinung der Wasserzersetzung durch die voltaische Säule gab zuerst eine bestimmtere Veranlassung, eine Zurückführung der chemischen Affinität auf elektrische Kräfte für möglich zu halten, und Berzelius und Davy waren die ersten, welche eine elektrochemische Theorie ausbildeten.

Soll eine solche Zurückführung möglich seyn, so muss 1) die bei chemischen Verbindungen erfolgende Wärme- und Licht-Entwicklung, 2) die chemische Verbindung selbst, d. h. die dauerhafte Vereinigung der Körper zu einem Ganzen, das durch keine mechanische Kräfte in seine Bestandtheile getrennt werden kann, aus elektrischen Kräften erklärbar seyn.

Wir wollen nun die verschiedenen Modificationen, mit welchen eine solche Zurückführung der chemischen Erscheinungen auf elektrische Kräfte versucht worden ist, betrachten.

Theorie von Berzelius.

Das Wesentliche der von Berzelius gegebenen Vorstellung ist Folgendes:

Da nach den Entdeckungen von Volta und Davy die Körper bei ihrer gegenseitigen Berührung entgegengesetzte freie Elektricitäten entwickeln; da die Temperatur die Intensität der El. der sich berührenden Körper vermehrt, gerade wie sie auch die Affinität verstärkt; und da in demselben

Augenblick, wo die mechanische Berührung in die chemische Verbindung übergeht, alle Zeichen von Elektrizität verschwinden; da ferner die verbundenen Körper, in den Kreis der Säule gebracht, von einander getrennt werden und ihre ursprüngliche chemische und elektrische Eigenschaften wieder erlangen, während zu gleicher Zeit die darauf wirkenden Elektrizitäten verschwinden, so ist nach Berzelius die wahrscheinlichste Erklärung der Verbrennung die, *dass bei jeder chemischen Verbindung eine Neutralisation der entgegengesetzten Elektrizitäten statt finde, und dass durch diese Neutralisation das Feuer auf dieselbe Weise entstehe, wie es bei Entladungen der el. Flasche, der el. Säule und der Gewitterwolke hervorgebracht wird*, nur dass letztere von keiner chemischen Verbindung begleitet werden.

Da sich die Körper in einer Reihe aufstellen lassen, in welcher jeder positiv gegen die in der Reihe folgenden, und negativ gegen die voranstehenden ist, und da ein Körper nicht elektrisch wird, ohne dass beide Elektrizitäten zugleich in ihm sich offenbaren, so fragt es sich, wie ein Körper elektropositiv oder elektronegativ werde? Um dieses zu erklären, nimmt Berzelius an, dass die Atome der Körper eine *elektrische Polarität*, ungefähr wie der Turmalin, besitzen.

Da jedoch eine elektrische Polarität an sich die besondere Art von Elektrizität noch nicht erklären würde, welche die Atome der Körper besitzen, und welche die einen elektropositiv, die andern elektronegativ macht, so nimmt Berzelius (nach Analogie mit dem Magnet, dessen einer Pol ebenfalls viel stärker als der andere seyn kann) eine *Präponderanz des einen elektrischen Pols* der Atome an, so dass die Körper elektropositiv oder elektronegativ sind, je nachdem der positive oder negative Pol das Uebergewicht hat.

Da ferner durch diese Präponderanz des einen Pols oder durch diese Unipolarität an sich, wieder nicht alle Erschei-

nun-

nungen erklärbar wären, insofern man oft zwei *elektronegative* Körper, wie z. B. Sauerstoff und Schwefel, eine viel innigere Verbindung mit einander eingehen sieht, als *einen elektronegativen* und *einen elektropositiven* Körper, wie z. B. Sauerstoff und Kupfer, so nimmt Berzelius noch weiter an, dass die *Intensität* der Polarität bei verschiedenen Körpern eine verschiedene sey, und dass der Verwandtschaftsgrad der Körper nicht allein von ihrer specifischen Unipolarität, sondern hauptsächlich von der Intensität ihrer Polarität abgeleitet werden müsse. Diejenigen Körper, welche einer intensiveren Polarisirung fähig sind, als andere, müssen auch ein stärkeres Bestreben zeigen, die in ihren Polen vertheilte El. zu neutralisiren, d. h. einen stärkeren Verwandtschaftsgrad äussern. Aus diesem Grund zeigt der Schwefel zu dem Sauerstoff eine grössere Verwandtschaft als das Blei, weil, ungeachtet der Präponderanz des negativen Pols des Schwefels, der positive Pol desselben dennoch eine grössere Quantität von negativer El. in dem vorherrschenden Pol des Sauerstoffs, sättigt, als der vorherrschende Pol des Bleis neutralisiren kann.

Die Intensität der Polarität wird bei verschiedenen Körpern auf eine verschiedene Weise modificirt, und nimmt bei einigen mit der Temperatur zu, bei andern ab. So ist sie z. B. bei der Kohle in niedrigen Temperaturen ganz schwach, in der Rothglühhitze sehr stark; der umgekehrte Fall findet bei dem Gold statt u. s. f.

Berzelius verhehlt sich nicht, indem er auf die angeführte Weise die bei den chemischen Verbindungen erfolgende Feuerentwicklung aus elektrischen Kräften erklärt, dass die Chemie mehrere Fälle von Feuerentwicklung aufweist, auf welche diese Erklärung nicht wohl anwendbar zu seyn scheint. Hieher gehört namentlich die Feuerentwicklung, welche sich einstellt, wenn Wasserstoffsperoxyd, Chlorstickstoff, Jodstickstoff, die Oxyde des Chlors, unter

Explosion und starker Licht- und Wärme-Entwicklung *blös in ihre Bestandtheile getrennt werden*, ohne dass diese Trennungen irgend eine chemische Verbindung im Gefolge hätten. In solchen Fällen sollte man nach der Theorie von Berzelius allerdings eher eine Absorption von Wärme, eine Erkältung anstatt einer Wärmeentwicklung erwarten, theils weil tropfbar-flüssige (Wasserstoffsperoxyd, Chlorstickstoff) und feste (Jodstickstoff) Körper plötzlich gasförmig werden, theils weil gasförmige Körper (Chloroxyde) nach der Zersetzung ein grösseres Volumen einnehmen. Ausserdem sollte, wenn durch die Vereinigung entgegengesetzter Elektricitäten Feuer erzeugt wird, auch durch plötzliche Trennung der verbundenen Elektricitäten (des Elektricum) Kälte erzeugt werden, was durch Thatsachen nicht erwiesen werden kann.

Die zweite Aufgabe, welche eine elektrochemische Theorie zu lösen hat, nemlich die *Erklärung der dauerhaften chemischen Verbindung aus elektrischen Kräften*, hat Berzelius nicht zu lösen versucht. Er lässt es dahingestellt, ob diese dauerhafte Verbindung, welche jeder mechanischen Trennung widersteht, die Wirkung einer besonderen, den Atomen beiwohnenden Kraft, oder eine Eigenschaft der El. sey, welche bei den gewöhnlichen Erscheinungen nicht wahrnehmbar ist.

Theorie von Ampère.

Ampère hat eine elektrochemische Theorie aufgestellt, die auf eine einfache und elegante Weise die Erscheinungen darstellt.

Er nimmt an, dass die Theilchen der Körper eine ihnen eigenthümlich zugehörige Art von El. besitzen, von der sie sich unter keinerlei Umständen trennen können, so dass z. B. ein Sauerstofftheilchen stets, d. h. absolut elektronegativ, ein Wasserstofftheilchen stets elektropositiv ist. Diese Theilchen müssen nun in Berührung mit einem neutralen Medium,

Elektricum zersetzen, die ihnen gleichnamige El. zurückstossen, die ungleichnamige dagegen anziehen, und so eine elektrische, mit ungleichnamiger El. beladene, Atmosphäre um sich herum bilden, welche die El. des Theilchens selbst gebunden hält und sie dadurch am freien Hervortreten ihrer Wirkung nach Aussen hindert; kurz der Hergang ist ganz analog dem bei der Leidner Flasche, nur dass bei dieser diejenige Belegung, welche mit dem Elektrizitätsquell in Verbindung ist, freie El. (Spannung) zeigt, weil die El. derselben die entgegengesetzte El. auf der andern Belegung von einer gewissen Entfernung aus binden muss (vergl. S. 648.), während hier, bei unmittelbarer Berührung des Theilchens und seiner Atmosphäre, vollkommene Neutralität erfolgen muss.

Treten nun zwei entgegengesetzt elektrische Theilchen in Berührungsnähe, so verbinden sich ihre gleichfalls entgegengesetzt elektrischen Atmosphären unter Wärme- oder unter Wärme- und Licht-Entwicklung zu Elektricum, und nachdem die beiden Atmosphären, oder doch eine derselben, durch Neutralisation zerstört sind, bleiben die Theilchen vermöge der Anziehung ihrer ursprünglichen Elektricitäten, welche sie beibehalten, mit einander verbunden. Sind die ursprünglichen Elektricitäten der Theilchen an sich sehr stark, so müssen in demselben Verhältniss auch ihre elektrischen Atmosphären entweder eine grosse Ausdehnung (bei vorausgesetzter gleicher Dichtigkeit), oder eine grosse Dichtigkeit (bei vorausgesetzter gleicher Ausdehnung) besitzen, und ihre gegenseitige Neutralisation wird daher nicht blos Wärme- sondern auch Licht-Entwicklung im Gefolge haben.

Diese Theorie gibt somit sowohl von der Licht- und Wärme-Entwicklung durch die Neutralisation der Atmosphären, als von der dauerhaften chemischen Verbindung durch die Anziehung der unveräusserbaren ursprünglichen Elektricitäten Rechenschaft.

Da die Theilchen nicht alle einen gleichen Grad von

elektrischer Intensität besitzen können, insofern man bei vorausgesetzter gleicher Intensität nicht einsehen würde, warum sich bisweilen ein Körper mit einem andern mit grosser Begierde unter Wärme- und Licht-Entwicklung verbindet, während er sich mit einem dritten mit viel geringerer Lebhaftigkeit, ohne Licht-Entwicklung, selbst ohne bedeutende Wärmeentwicklung verbindet), so müssen auch die elektrischen Atmosphären von ungleicher-Intensität seyn. Wenn daher z. B. ein Körper, dessen ursprüngliche negative El. grösser ist, als die ursprüngliche positive El. eines andern, sich mit diesem andern verbindet, so wird bei der Neutralisation der elektrischen Atmosphären dieser Körper, ein Ueberschuss von der positiven Atmosphäre des ersten Körpers bleiben. Dieser Ueberschuss wird jedoch nicht frei werden können, weil die ursprüngliche negative El. des ersten Körpers in demselben Verhältniss mehr beträgt, als zur Bindung der ursprünglichen positiven El. des zweiten Körpers erfordert wird, in welchem die positive El. der Atmosphäre des ersten Körpers über die negative El. der Atmosphäre des zweiten Körpers das Uebergewicht hat, der erste Körper mithin den Ueberschuss seiner positiven elektrischen Atmosphäre, gebunden durch den Ueberschuss seiner ursprünglichen negativen El., auch nach erfolgter Verbindung beibehält. — Wäre die Intensität der ursprünglichen positiven El. eines Theilchens der Intensität der negativen El. eines andern Theilchens gleich, so könnte ohnediess bei der Verbindung beider keine El. frei werden.

Da somit bei der Verbindung zweier Körper, ihre ursprüngliche EE. mögen gleich oder ungleich stark seyn, keine El. frei werden kann, so fragt es sich, wie es komme, dass man doch bei der Verbindung der Körper ein Freiwerden von El. wahrnimmt? — Dieses erklärt sich aus der Art selbst, wie der Versuch angestellt wird. Man lässt nemlich im Allgemeinen die Enden des Multiplicatordrahts

in das Gefäß tauchen, in welchem die chemische Verbindung vor sich geht, und das Freiwerden von El. findet seine Erklärung in der Leichtigkeit, mit welcher die Metalldrähte des Multipliers der El. den Durchgang gestatten. Befinden sich nemlich zwei entgegengesetzt elektrische Theilchen an den beiden Enden eines metallischen Bogens, so werden ihre Atmosphären, so lange die Theilchen in einer gewissen Entfernung von einander sich befinden, unverrückt an ihrer Stelle bleiben; sobald aber die Theilchen sich bis auf einen gewissen Grad genähert haben, werden sich ihre Atmosphären plötzlich miteinander verbinden, und die in Freiheit gesetzten Theilchen werden nun so lange eine ihrer eigenen (ursprünglichen) El. entgegengesetzte El. aus dem metallenen Bogen binden, die ihnen gleichnamige in demselben zurückstossen und so einen Strom in demselben hervorbringen, bis ihre Verbindung wirklich erfolgt ist.

Diese Theorie erklärt auch die Thatsache, dass einfache Körper im Allgemeinen mit stärkeren Affinitäten begabt sind, als zusammengesetzte Körper, und dass mit der chemischen Zusammengesetztheit der Körper ihre Affinitäten abnehmen. Der durch die Verbindung eines elektropositiven Körpers mit einem elektronegativen gebildete Körper wird nemlich blos mit dem Ueberschuss entweder der El. seines positiven Bestandtheils über die El. seines negativen Bestandtheils, oder der El. seines negativen Bestandtheils über die El. seines positiven, je nachdem die El. des positiven oder negativen Bestandtheils, an sich betrachtet, die stärkere ist, neue Verbindungen einzugehen streben, und ein zusammengesetzter Körper, bei welchem die positive El. des positiven Bestandtheils der negativen El. des negativen Bestandtheils gleich wäre, würde gar nicht fähig seyn, weitere Verbindungen mit andern Körpern einzugehen.

Eine sehr bedeutende Einwendung gegen die Richtigkeit dieser Theorie ist jedoch die, dass sich nach ihr, we-

nigstens in der dualistischen Ansicht von der El., welche zwei verschiedene elektrische Fluida annimmt, durchaus nicht erklären lässt, wie ein Körper gegen einen andern elektropositiv, und gegen einen dritten elektronegativ seyn kann. Wenn nemlich die Theilchen eine *bleibende* positive oder negative El. besitzen, so sollten sie auch unter allen Umständen positiv oder negativ elektrisch seyn, und ein positiv-elektrischer Körper sollte sich gar nicht mit 'nem andern positiv-elektrischen, ein negativ-elektrischer gar nicht mit einem andern negativ-elektrischen Körper verbinden können, was doch in der That geschieht; denn z. B. Chlor, Brom, Jod, Schwefel u. s. f. verhalten sich positiv gegen Sauerstoff, und verbinden sich mit demselben; sie verbinden sich aber auch mit dem Wasserstoff und den Metallen, und sind in diesen letzteren Verbindungen die negativen Elemente.

☞ Legt man jedoch diejenige Ansicht von der Natur der El. zu Grunde, nach welcher es nur Eine Art von El. gibt, und die Erscheinungen der positiven El. von einem Ueberfluss, die Erscheinungen der negativen El. von einem Mangel der El. abgeleitet werden, so fällt dieser Einwurf gegen Ampères Theorie weg, denn dann sieht man wohl ein, wie ein Körper, dessen El. z. B. sich zu der eines andern $= \frac{1}{2} : \frac{1}{4}$ verhält, in Beziehung auf diesen positiv ist, dagegen negativ in Beziehung auf einen dritten, wenn die El. des ersten Körpers zu der des dritten sich z. B. $= \frac{1}{2} : 1$ verhält.

Eine andere Schwierigkeit ist folgende. Da Chlor positiv gegen Sauerstoff, und sowohl Chlor als Sauerstoff negativ gegen Calcium ist, so muss der Sauerstoff in höherem Grade negativ gegen Calcium seyn, als das Chlor. Demungeachtet treibt das Chlor den Sauerstoff aus dem Kalk aus und nimmt die Stelle des Sauerstoffs ein. Für dieses besondere Beispiel lässt sich die Schwierigkeit durch folgende Annahme entfernen. In dem Chloroxyd, der Chlorsäure und Ueberchlorsäure

ist beziehungsweise 1 Atom Chlor mit 4, 5, 7 Atomen Sauerstoff verbunden, und 1 Atom Chlor ist gegen 4, 5, oder 7 At. von Sauerstoff positiv elektrisch, aber gegen 1 At. Sauerstoff negativ elektrisch. Setzt man nun z. B. die negative EL. eines Atoms Sauerstoff = 1, und die eines Atoms Chlor = 2, so ist 1 At. Chlor, dessen negative EL. = 2 ist, allerdings negativ gegen 1 At. Sauerstoff, dessen negative EL. = 1 ist, aber positiv gegen 4, 5, 7 At. Sauerstoff, deren Elektricitäten beziehungsweise durch die Zahlen 4, 5, 7 repräsentirt werden. Diese Erklärung ist wiederum bloß für diejenige Ansicht gültig, nach welcher es nur ein einziges elektrisches Fluidum gibt, in welcher mithin derjenige Körper, dessen negative EL. geringer ist, als die negative eines andern, d. h. der an dem elektrischen Fluidum einen geringeren Mangel leidet als dieser andere, positiv gegen denselben ist. — Es ist übrigens zu bemerken, dass das Chlor aus vielen andern Verbindungen, z. B. Erden, Kieselsäure, auch dann, wenn es in denselben die Stelle des Sauerstoffs in demselben Verhältniss, wie im Calciumoxyd, vertritt, den Sauerstoff nicht austreibt, und dass mithin nach dieser Theorie nicht alle chemische Reactionen aus elektrischen Verhältnissen erklärbar sind.

Theorie von Fechner.

Diese geht von der Thatsache aus, dass zwar ungleichartige Körper, z. B. Kupfer und Zink, wenn sie in solche Nähe kommen, welche unseren Sinnen als wirkliche Berührung erscheint, entgegengesetzt elektrisch werden.

Von dem Vorgang bei dieser Erscheinung kann man sich die Vorstellung machen, dass von dem Electricum des Kupfers ein Antheil positiver EL. auf das Zink, und von dem Electricum des Zinks ein Antheil negativer EL. auf das Kupfer übergehe, und so den respectiven Ueberschuss dieser Elektricitäten auf den Metallen bewirke. Diese Vorstellung reichte zu einer einfachen und anschaulichen Ableitung der

früher betrachteten galvanischen Erscheinungen vollkommen aus.

Man kann sich aber eben so gut den Hergang auf folgende Weise vorstellen. *Vermöge der unbekanntten, durch die Berührungsnähe entwickelten elektromotorischen Kraft wird ein Theil Electricum des Kupfers und ein Theil Electricum des Zinks zersetzt; im Uebergange zwischen beiden Platten neutralisirt die positive El. des zersetzten Electricums des Kupfers die negative El. des zersetzten Electricums des Zinks, und die Platten zeigen sich so mit den ihnen entgegengesetzten Electricitäten geladen.*

Diese Vorstellung, nach welcher sich übrigens die galvanischen Erscheinungen ebenso gut, nur etwas umständlicher, als nach der ersten, erklären lassen, hat vor dieser den Vorzug, dass sie weit mehr geeignet ist, die chemischen Erscheinungen mit den elektrischen zu verknüpfen. Das Allgemeine der chemischen Erscheinungen lässt sich nemlich in Beziehung auf diese Vorstellung sehr einfach auf folgende Weise darstellen. Jedes zusammengesetzte Atom, z. B. ein Wasser-Atom, ist nicht anders, als wie ein galvanisches Plattenpaar anzusehen. Wenn (in der Voraussetzung, dass ein Wasseratom aus 1 At. Sauerstoff und 1 At. Wasserstoff bestehe) ein Sauerstoff- und ein Wasserstoff-Atom in die Berührungsnähe kommen, so werden sie vermöge des unerklärten Einflusses dieser Nähe elektrisch, indem ein Theil der negativen El. des Wasserstoffatoms und ein Theil der positiven El. des Sauerstoffatoms sich zwischen beiden Atomen neutralisiren, und diese Neutralisation gibt sich als Licht und Wärme zu erkennen, gerade wie wenn entgegengesetzte Electricitäten von zwei Kugeln zu einander überspringen. Das bei chemischen Verbindungen sich entwickelnde Licht ist daher von dem elektrischen Licht blos darin verschieden, dass letzteres zwischen den Oberflächen zweier ganzen Körper oder *Atomensysteme*, das chemische

dagegen zwischen den Oberflächen der kleinsten Theilchen oder Atome selbst überspringt, so dass die ganze Masse derselben zu glühen scheint.

Da nun, wie aus dem Vorhergehenden erhellt, der Einfluss der Berührungsnähe, welcher die entgegengesetzte Elektrisirung beider Atome hervorgerufen hat, auch beide entgegengesetzt elektrisch erhält, gerade wie dieses bei zwei in der Berührungsnähe befindlichen heterogenen Platten der Fall ist, so werden sich diese Atome als entgegengesetzt elektrisirte beständig durch Anziehung in dieser Berührungsnähe erhalten und würden zur völligen wahren Berührung kommen, wenn nicht irgend ein anderer Einfluss, den man in der eigenthümlichen Wärme der Körper zu suchen allen Grund hat, sie doch in einer gewissen Entfernung von einander erhalte, und zwar in derjenigen, wo er mit der Anziehungskraft, die durch die ungleichartigen Elektricitäten entwickelt ist, ins Gleichgewicht kommt.

Diese Theorie erklärt, wie die von Ampère, sowohl die Wärme- und Licht-Entwicklung, als die dauerhafte chemische Verbindung, und sie hat vor letzterer den grossen Vorzug, dass sie für beiderlei Ansichten von der Natur der El. gleich gut passt, indem es keiner besonderen Erklärung bedarf, wie es komme, dass ein Körper in Beziehung auf einen andern elektropositiv und in Beziehung auf einen dritten elektronegativ seyn könne.

Weniger genügend erklärt es sich nach dieser Vorstellungswise, wie ein, aus einer unendlichen Menge entgegengesetzt elektrisirter Atome zusammengesetzter Körper neutral erscheinen kann. Man sieht zwar wohl ein, dass man bei der ableitenden Berührung eines solchen Körpers den Erfolg der Berührung eines neutralen Körpers erhalten muss, weil, wegen der gleichen Austheilung der entgegengesetzt elektrisirten Atome durch den ganzen Körper, stets verhältnissmässig eben so viele positive als nega-

tive Atome berührt werden: durch die Entziehung dieser entgegengesetzten Elektricitäten (sofern die Möglichkeit einer Entziehung durch Ableitung überhaupt zugegeben wird), würde aber die chemische Verbindung zwischen den Atomen selbst aufgehoben, und um das Fortbestehen derselben erklären zu können, müsste man annehmen, dass der fortdauernde Einfluss der Berührungsnähe die Elektricitäten, so wie sie entzogen werden, sofort wieder entwickle; diese El. Entwicklung sollte dann aber wieder, wie zuvor, eine Wärme- und Licht-Entwicklung im Gefolge haben, wovon man Nichts wahrnimmt. Diese Schwierigkeit fällt in der Theorie von Ampère weg, weil diese eine den Atomen ursprünglich inhaerirende El. annimmt, von welcher sie sich unter keinerlei Umständen trennen können, welche ihnen daher auch nicht durch Ableitung entzogen werden kann.

Nachdem wir nun gesehen haben, wie sich im Allgemeinen die chemische Verbindung zweier Atome aus ihren elektrischen Beziehungen ableiten lässt, wollen wir untersuchen, wie sich die übrigen chemischen Erscheinungen mit den elektrischen verknüpfen lassen.

Es lässt sich erwarten, dass wenn eine chemische Verbindung durch Wärme getrennt wird, der sich verflüchtigende und der zurückbleibende Bestandtheil freie entgegengesetzte Elektricitäten zeigen werden. Wirklich hat man auch gefunden (vergl. S. 667.), dass Wasser, wenn es aus seiner Verbindung mit Salzen, Säuren, Alkalien durch Wärme getrennt wird, eine freie, aber nach Beschaffenheit der Materie, die dasselbe aufgelöst enthielt, verschiedene El. zu erkennen gibt, keine aber, wenn es rein ist, und von Körpern wegdampft, auf welche es nicht vermag chemisch einzuwirken.

Wenn ein Atom eines Körpers sich mit einer verschiedenen Anzahl von Atomen eines andern verbindet, so lehrt die Erfahrung, dass die Innigkeit dieser verschiedenen Ver-

bindungen sehr oft höchst verschieden ist, und man findet im Allgemeinen, dass diejenige Verbindung, von welcher es aus andern Gründen wahrscheinlich ist, dass sie aus *einem* Atom eines jeden der beiden Körper zusammengesetzt sey, auch die innigste ist. Dieses muss auch, der elektrochemischen Theorie gemäss, in der Regel der Fall seyn; denn wenn z. B. zu der Verbindung des einen Atoms *a* des Körpers *A* mit dem einen Atom *b* des Körpers *B* ein zweites Atom *b'* von dem Körper *B* hinzukommt, so wird dieses ebenfalls vermöge der durch seine Berührung mit *a* entwickelten El. sich mit *a* verbinden können, aber *a* wird die Summe von *b* und *b'* nicht mehr mit der gleichen Kraft, wie vorher *b* allein, festhalten können, weil die wechselseitige Abstossung der gleichartig elektrisirten Atome *b* und *b'* der Anziehung von Seiten des Atoms *a* entgegenwirkt. Es wird selbst gar keine Verbindung von *a* mit *b+b'* möglich seyn, wenn die Abstossung von *b* und *b'* die Anziehung von *a* gegen *b+b'* überwiegt; ist dieses aber auch nicht der Fall, so wird doch die Summe von *b* und *b'* mit schwächerer Kraft von *a* zurückgehalten werden, als vorher *b* allein. Die Voraussetzung, durch welche man sich bei der Bestimmung der relativen Anzahl der Atome in den Verbindungen leiten lässt (vergl. S. 472.), würde also hierdurch ihre Rechtfertigung erhalten.

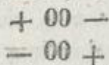
Das Quecksilberoxyd ist eine weit stabilere Verbindung, als das Quecksilberoxydul, welches so leicht in Quecksilber und Quecksilberoxyd sich zersetzt. Man nimmt daher im Quecksilberoxyd 1 At. Metall auf 1 At. Sauerstoff, im Quecksilberoxydul aber 2 At. Metall auf 1 At. Sauerstoff an. — Auf 1 At. Kalium enthält das Kali 1, das Kaliumsuperoxyd 3 At. Sauerstoff; ersteres ist auch eine sehr stabile, letzteres eine sehr lose Verbindung, die schon durch Wasser in Sauerstoffgas und Kalihydrat zersetzt wird. — Unter den Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs ist das Stickoxydgas (Salpetergas) die stabilste, denn bei den allermeisten Zersetzungen, welche die Salpetersäure bei

der Einwirkung brennbarer Körper erleidet, wird ihr so viel Sauerstoff entzogen, dass Stickoxydgas zurückbleibt, welches keine weitere Zersetzung erfährt. Das Stickoxydgas ist eine stabilere Verbindung als selbst das Stickoxydulgas, denn ungeachtet beide Gase ein gleich grosses Volumen Sauerstoffgas, d. h. ein gleich dichtes Sauerstoffgas enthalten (indem 2 Vol. Stickoxydulgas aus 1 Vol. Sauerstoffgas und 2 Vol. Stickgas, und 2 Vol. Stickoxydgas aus 1 Vol. Sauerstoffgas und 1 Vol. Stickgas entstehen), so wird doch das Stickoxydgas durch eine brennende Kerze nicht zersetzt, d. h. die Kerze erlischt in demselben, während sie im Stickoxydulgas beinahe so lebhaft, wie in reinem Sauerstoffgas, brennt. Wenn man nun, wie es die Volumenstheorie fordert, im Stickoxydulgas 2 At. Stickstoff auf 1 At. Sauerstoff, und im Stickoxydgas 1 At. Stickstoff auf 1 At. Sauerstoff annimmt, so erklärt sich dieses verschiedene Verhalten einer brennenden Kerze im Stickoxydulgas und Stickoxydgas sehr ungezwungen. Durch die gegenseitige Abstossung der zwei Atome Stickstoff im Stickoxydulgas wird nemlich die Stabilität der Verbindung vermindert, gerade wie in der Salpetersäure durch die gegenseitige Abstossung der mehreren Sauerstoffatome die Stabilität der Verbindung vermindert, und dadurch die leichte Zersetzbarkeit dieser Säure erklärt wird.

So wie die Verbindung von a mit b in der Regel stabiler ist, als die Verbindung von a mit $b + b'$, wenn b und b' gleichartige Atome sind, so wird auch die Verbindung von a mit b stabiler seyn als die Verbindung von a mit $b + c$, wenn b und c zwar ungleichartige Atome sind, aber in ihrem elektrischen Verhältniss gegen a übereinstimmen, d. h. beide in ihrer Berührungsnähe mit a entweder positiv oder negativ elektrisch werden, mithin abstossend auf einander wirken. Wenn man daher z. B. Chlor zu einem Oxyd, Jod zu einem Schwefelmetall hinzufügt, so ist es beinahe derselbe Fall, wie wenn man Sauerstoff zu dem Oxyd oder Schwefel zu dem Schwefelmetall hinzugefügt hätte, weil Sauerstoff, Chlor, Jod und Schwefel negativ gegen das Metall sind.

Dergleichen Verbindungen kann man entweder als ternäre Verbindungen von Metall, Sauerstoff und Chlor u. s. f., oder als eine binäre Verbindung betrachten, in welcher ein Theil Sauerstoff durch Chlor u. s. f. vertreten wird.

Ganz anders verhält es sich, wenn zwei binäre Verbindungen sich verbinden, wenn z. B. eine Säure mit einer Basis zu einem Salz sich vereinigt. In diesem Fall wird die Stabilität fast immer vermehrt, was man sich daraus erklären kann, dass die Atome nicht in eine beliebige willkürliche Stellung gegen einander treten, sondern vielmehr immer auf eine solche Weise sich an einander lagern, dass die entgegengesetzt elektrisirten Atome einander am nächsten zu liegen kommen, wie sich aus folgendem Schema ergibt:



Hieraus erklärt sich dann, wie, ungeachtet in der That abstossende Kräfte hinzukommen, dennoch die anziehenden Kräfte vermehrt werden, indem diese letztern von einer geringeren Entfernung aus, als die abstossenden wirken.

So findet man im Allgemeinen, dass die Stabilität einer Säure oder einer Basis durch ihre Verbindung mit einer Basis oder einer Säure vermehrt wird. Freie Schwefelsäure zersetzt sich in der Rothglühhitze, während die Schwefelsäure in den schwefelsauren Alkalien der höchsten Temperatur widersteht. Silberoxyd zersetzt sich unter der Rothglühhitze, widersteht aber in seiner Verbindung mit Borsäure und Phosphorsäure einer sehr hohen Temperatur.

Liesse sich allgemein annehmen, dass die stabilste Verbindung zwischen zwei Elementen immer auch diejenige sey, in welcher 1 At. des einen mit 1 At. des andern verbunden ist, so wäre die Aufgabe der atomistischen Theorie gelöst, denn es würde sich dann die relative Anzahl der Atome in sämtlichen Verbindungen mit Sicherheit bestimmen lassen. Dieses ist jedoch nicht nothwendig der Fall, denn diejenige Verbindung wird die stabilste seyn, in welcher die entge-

gengesetzten Elektricitäten mit der grössten Kraft einander anziehen, und es lässt sich wohl eine gegenseitige Lage der Atome denken, bei welcher z. B. die Anziehungskraft zweier Atome gegen eines das Uebergewicht erhalten kann über die Anziehungskraft eines Atoms gegen eines, wie in folgendem Schema $-0+0-0$, in welchem die Repulsivkraft der gleichnamig elektrisirten Atome wegen der grössern Entfernung geringer ist. In der Theorie von Ampère begreift sich dieses noch leichter: denn wenn z. B. die negative El. von -0 die Hälfte ist von der positiven El. von $+0$, so wird letztere in $-0+0-0$ vollständiger gebunden seyn als in $-0+0$, d. h. $-0+0-0$ wird eine stabilere Verbindung seyn als $-0+0$.

Abgesehen aber davon, so würde man sich durch die Voraussetzung, dass die stabilste Verbindung *immer* auch diejenige sey, in welcher 1 At. mit 1 At. verbunden ist, in mehrfache Widersprüche verwickeln. Das Wasser, welches aus 1 Maass Sauerstoffgas und 2 Maassen Wasserstoffgas besteht, würde, als die stabilste Verbindung von Sauerstoff und Wasserstoff, im Widerspruch mit der Volumentheorie, welche Volumen = Atom setzt, als aus 1 Atom Sauerstoff und 1 At. Wasserstoff bestehend angenommen werden müssen; und wenn man auch, mit Beiseitesetzung der Volumentheorie, die Richtigkeit dieser Annahme zugeben wollte, so würde, da das Stickoxydgas, als die stabilste Verbindung zwischen Sauerstoff und Stickstoff ebenfalls aus *einem* Atom beider Elemente besteht, das Ammoniak, die stabilste Verbindung zwischen Wasserstoff und Stickstoff, aus 3 At. Wasserstoff und 2 At. Stickstoff bestehen u. s. f. Von dieser Seite aus lässt sich daher bis jetzt kein Resultat für die atomistische Theorie gewinnen.

Wenn ein aus dem positiven Atom a und dem negativen Atom b zusammengesetzter Körper mit dem positiven Atom c in Conflict tritt, so wird c im Allgemeinen eine Zersetzung

von ab zu bewirken streben, und es wird cb und a entstehen, sofern c mit b eine intensivere El. entwickelt, als a mit b eine zu entwickeln vermag. Es wird jedoch der Fall eintreten können, dass der stärkeren Elektropositivität von c ungeachtet, dennoch keine Zersetzung erfolgt, wenn nemlich die grosse Cohäsion von ab der Zersetzung ein Hinderniss in den Weg legt. Bisweilen wird daher in solchen Fällen Zersetzung dann erfolgen, wenn man die Cohäsion durch Erhöhung der Temperatur vermindert.

Aber, abgesehen von dem Einfluss der Temperatur auf die Cohäsion, scheint es, dass das elektromotorische Verhältniss der Körper selbst mit der Temperatur sich ändern könne. Hierauf deutet namentlich das Verhalten der Kohle, welche, ungeachtet ihre Cohäsion durch erhöhte Temperatur nicht vermindert wird, dennoch erst in hoher Temperatur Verbindungen einzugehen vermag. Nach directen Erfahrungen von Seebeck lässt sich zwar bei *gleichmässiger* Erwärmung heterogener Metalle keine Abweichung von ihrem gewöhnlichen elektromotorischen Verhältniss bemerken, dagegen disponirt Erwärmung die Metalle zur Annahme negativer El., so dass jedes Metall, wenn man es bis zu einem bestimmten Grade erhitzt, negativ wird in Berührung mit einem zweiten Metall, welches kalt ist, und dieses letztere immer positiv wird, es mag in der auf gewöhnliche Weise ausgemittelten Spannungsreihe *über* oder *unter* dem ersten stehen.

Hieraus lässt sich vielleicht auch erklären, wie es kommt, dass Wasserstoffgas in der Rothglühhitze das Eisenoxyd zersetzt, wobei Wasser und metallisches Eisen gebildet wird, während umgekehrt, bei derselben Temperatur, Wasser durch metallisches Eisen zersetzt, und Eisenoxyd und Wasserstoffgas gebildet wird; dass ferner kohlen-saures Kali durch Wasser in Kalihydrat und kohlen-saures Gas, und umgekehrt Kalihydrat durch kohlen-saures Gas, unter Entwicklung von

Wasser, in kohleensaures Kali zersetzt wird. — Solche einander scheinbar widersprechende Thatsachen beobachtet man nur dann, wenn die auf einander einwirkenden Körper in Absicht auf elektrische Energie einander sehr nahe stehen. Hinsichtlich der Temperatur sind die Umstände in beiden Fällen nicht die gleichen. Der Wasserdampf, wenn er zu dem rothglühenden metallischen Eisen, und das Wasserstoffgas, wenn es zu dem rothglühenden Eisenoxyd gelangt, befindet sich weit unter dieser Temperatur. Der scheinbare Widerspruch würde sich daher durch die Annahme heben lassen, dass die elektrischen Eigenschaften der Körper mit der Temperatur erhöht werden, so dass *heisses Eisen* positiver gegen *kalten* Sauerstoff wäre, als Wasserstoff gegen Sauerstoff bei der gewöhnlichen Temperatur, dagegen *heisser* Sauerstoff (im rothglühenden Eisenoxyd) negativer gegen *kalten* Wasserstoff, als gegen Eisen, welches auf der gleichen erhöhten Temperatur, wie er selbst, sich befindet. Die so eben angeführten Versuche Seebecks, welche freilich nur auf Metalle sich beziehen, sind jedoch dieser Erklärung nicht ganz günstig.

Sonst erklärte man dergleichen sich scheinbar widersprechende Thatsachen auf folgende Weise. Berthollet nahm an, dass, wenn gleiche Mengen zweier Körper *b* und *c* auf einen dritten *a* einwirken, sie sich im Allgemeinen im Verhältniss ihrer Affinitätsgrösse in den Körper *a* theilen, dass aber, wenn das Gewicht von *c* z. B. verdoppelt werde, damit auch seine Affinität verdoppelt werde, weil die Zahl der einwirkenden Theilchen von *c* verdoppelt ist. Das Product der relativen Affinitätsgrösse eines Körpers in sein Gewicht, oder seine absolute Verwandtschaftsgrösse nannte Berthollet die *chemische Masse* des Körpers. Eine solche Vertheilung von *a* zwischen *b* und *c* nach der chemischen Masse, welche *b* und *c* ins Spiel bringen, findet jedoch nach ihm nicht immer statt; vielmehr bringen andere Kräfte, namentlich Cohäsion und Elasticität häufig Aenderungen hervor, indem sie allmählig *b* oder *c*, oder *ab* oder *ac* aus dem

Affi-

Affinitäts-Conflict entfernen und dadurch immer wieder neue Zersetzungen veranlassen, bis *a* entweder blos mit *b* oder blos mit *c* vereinigt ist. So wird, in dem angeführten Fall, metallisches Eisen durch einen Strom von Wasserdampf oxydirt und Eisenoxyd durch einen Strom von Wasserstoffgas reducirt, weil die Producte der Oxydation oder der Reduction immer weggeführt werden und daher der Verwandtschaft der nachfolgenden Masse nicht entgegenwirken können. In einem *verschlossenen* Gefässe würde sich die Sache ganz anders verhalten, weil das Gas (Wasserstoffgas in dem einen, Wassergas in dem andern Fall) nicht durch neues Gas ersetzt wird. Hier würde immer nur eine partielle Oxydation oder Reduction statt finden und aufhören, sobald Wasserstoffgas und Wasserdampf auf der einen, und metallisches und oxydirtes Eisen auf der andern Seite in einem solchen Verhältniss sich befänden, dass sie einander das Gleichgewicht halten.

Wir haben in vielen Beispielen gesehen, dass Körper in dem Augenblick, in welchem sie aus einer Verbindung frei werden, im Allgemeinen weit geneigter sind, Verbindungen mit andern Körpern einzugehen, als wenn sie bereits die Gasform angenommen haben, und dass sich manche Verbindungen auf diese Weise darstellen lassen, die auf andere Weise nicht erhalten werden können. Wir haben diese Erscheinungen mit dem Ausdruck: *status nascens* bezeichnet, der jedoch als eine *qualitas occulta* zu betrachten war, insofern man sich keine Vorstellung von dem Zustand eines Körpers machen kann, der, sobald er frei ist, d. h. in keiner Verbindung sich mehr befindet, seiner Natur nach gasförmig ist und dessen Verbindungen mit andern Körpern doch die der Gasform inhärirende Elasticität kein Hinderniss in den Weg legen soll. Die Erscheinungen des *status nascens* finden nun aber ihre Erklärung ganz ungezwungen in dem eigenthümlichen elektrischen Zustande, in welchem die Körper aus einer Verbindung hervortreten, und der ihre Verbindungsfähigkeit erhöht, wie man denn auch an der Bildung von einigen Wasserstoffmetallen

und Superoxyden unter dem Einfluss der Kette sieht, dass ein elektrischer Zustand Verbindungen hervorzubringen vermag, die auf andere Weise nicht hervorgebracht werden können.

Es erklärt sich ferner, wie es kommt, dass Wasser durch gewisse Metalle (Eisen, Zink) bei der gewöhnlichen Temperatur nicht zersetzt wird, dass aber Zersetzung eintritt, wenn man zu dem Wasser eine Säure hinzufügt, die übrigens selbst keine Zersetzung erleidet. Wenn man sagt, die Verwandtschaft der Säure zu dem Metalloxyd begünstige die Zersetzung des Wassers, so ist damit nichts erklärt, denn diese Verwandtschaft kann nur wirksam seyn, wenn das Metalloxyd schon gebildet, d. h. wenn das Wasser schon zersetzt ist, da sich das Metalloxyd auf Kosten des Sauerstoffs des Wassers bildet. Man kann sich nun aber vorstellen, dass der elektrische Gegensatz des Wassers, dem Ganzen oder den Bestandtheilen desselben nach betrachtet, gegen das Metall nicht stark genug sey, um eine Verbindung oder Zersetzung zwischen ihnen hervorzurufen, dass aber durch Zusatz einer (elektronegativen) Säure zu dem Wasser die Elektronegativität des Wassers bedeutend verstärkt, und damit ein in entsprechendem Grade erhöhter elektropositiver Zustand in dem Metall hervorgerufen werde, wodurch dieses jetzt die Kraft erhalten kann, den Sauerstoff des Wassers vom Wasser loszureissen und sich dann als Oxyd mit der ganzen Säure und oft noch mit Wasser dazu, zu verbinden.

Wir haben gesehen, wie sich die Erscheinungen des status nascens aus dem elektrischen Zustand erklären lassen, in welchem sich die Körper bei ihrem Freiwerden aus Verbindungen befinden. In der That muss, da nach der elektrochemischen Theorie der elektrische Gegensatz der Körper deren Verbindung bedingt, ein dauernder elektrischer Zustand, in welchem man die Körper künstlich versetzt, je nach den Umständen chemische Verbindungen hindern

oder befördern. Dieses wird durch die Erfahrung vollkommen bestätigt.

Was die *Beförderung* chemischer Verbindungen betrifft, so gibt die galvanische Säule hiefür mehrere Belege, indem verschiedene Verbindungen, z. B. Wasserstoffmetalle, Superoxyde, die auf andere Weise nicht hervorgebracht werden können, unter dem Einfluss des Stroms sich bilden. — Was die *Verhinderung* chemischer Verbindungen betrifft, so zeigt sich diese in sehr vielen Fällen, die zum Theil ein sehr grosses praktisches Interesse darbieten. Eisen z. B. oxydirt sich in lufthaltigem Wasser; legt man nun ein Eisenblech für sich, ein anderes aber in Berührung mit Zink in Wasser, so zeigt sich letzteres nach mehreren Tagen noch blank, während ersteres mit Rost überzogen ist. Die Erklärung ist sehr einfach. Das Eisen verbindet sich mit dem Sauerstoff der in dem Wasser enthaltenen Luft, weil es positiv gegen denselben ist. Durch seine Berührung mit Zink wird aber das Eisen negativ elektrisch, daher wird die positive El., welche das Eisen mit dem Sauerstoff annimmt, mehr oder weniger durch die negative El. neutralisirt, die es mit dem Zink annimmt, und auf diese Weise die Neigung des Eisens, sich mit dem Sauerstoff zu verbinden, geschwächt oder aufgehoben werden.

Eine Abänderung dieses Versuchs ist folgende. Man taucht in ein mit verdünnter Kochsalzlösung gefülltes Gefäss ein Eisenblech, in ein anderes ähnliches ein Zinkblech, und verbindet beide Metalle durch irgend ein Metall, die Gefässe aber durch mit Kochsalzlösung befeuchtete Baumwolle. Nach mehreren Tagen zeigt sich das Eisen noch blank. — Würde man bei diesem Versuch die Flüssigkeit der Gefässe nicht durch feuchte Baumwolle in Verbindung setzen, so würde die Flüssigkeit des Gefässes, in welchem sich das Eisen befindet, bald den elektrischen Zustand des Metalls annehmen, und der Sauerstoff der Flüssigkeit in demselben Grade, wie das Me-

60..

tall, an Negativität zunehmen, so dass das *Verhältniss* ihrer Wirkungen auf einander dasselbe bleiben müsste, wie wenn sie sich im unelektrischen Zustande befänden; das Eisen würde sich wenigstens nach kurzer Zeit gerade so oxydiren, als wäre es nicht mit Zink verbunden. Ist dagegen die Kette geschlossen, so wird die El., welche die Flüssigkeit vom Eisen aus erhält, beständig von der andern Seite her neutralisirt.

Man kann also Metalle dadurch, dass man sie mit einem elektropositiveren Metall combinirt, gegen Oxydation schützen, indem sie durch eine solche Combinirung elektro-negativ werden, und ihre Neigung, sich mit dem elektronegativen Sauerstoff zu verbinden, vermindert oder ganz aufgehoben wird; Eisen z. B. durch Zink; Kupfer durch Eisen, Zink oder Zinn.

Man kann aber die Metalle auch dadurch gegen Oxydation schützen, dass man die *Elektronegativität des Wassers* durch elektropositivere Materien, die man in demselben auflöst, vermindert, wodurch in entsprechendem Grade die Elektropositivität des Metalls, und damit seine Neigung, sich mit dem elektronegativen Sauerstoff zu verbinden, vermindert wird. Dieses geschieht, wenn man zu dem Wasser alkalische Substanzen, z. B. Ammoniak, Kali, Kalk, fügt. Schon ein geringer Zusatz von Ammoniak verhindert die Oxydation des Eisens im Wasser auf mehrere Stunden. Auch Kupfer, welches so leicht unter Salzaufösungen sich oxydirt, wird nur sehr wenig angegriffen, wenn dieselben mit einfach-kohlensaurem Kali versetzt werden.

Es ist sehr bemerkenswerth, dass schon eine sehr kleine Menge des positiven Metalls hinreicht, eine grosse Fläche des negativen Metalls zu schützen. Davy hat hievon eine sehr glückliche Anwendung gemacht, um den Kupferbeschlag der Schiffe gegen das Zerfressen zu sichern; er wandte hierzu Eisen oder Zink an. Betrug die Fläche des metallischen Beschützers $\frac{1}{48}$ bis $\frac{1}{100}$ von der Fläche des Ku-

pfers, so fand weder Zerfressung noch Abnahme am Gewicht des Kupfers statt; bei geringerer Menge des ersteren, z. B. $\frac{1}{200}$ bis $\frac{1}{400}$ erlitt jedoch das Kupfer einen Verlust, der um so grösser war, als die Fläche des schützenden Metalls geringer genommen ward. Hierbei ist jedoch der Umstand zu beachten, dass durch eine solche Combinirung von Kupfer mit einem positiveren Metall eine durch das Meerwasser geschlossene einfache Kette gebildet wird, in welcher das Kupfer den negativen Pol bildet, an welchem sich daher die basischen Substanzen der in dem Meerwasser gelösten Salze, wie Kalk, Bittererde, die sich dann mit Kohlensäure oder Wasser verbinden und unauflöslich werden, (kohlensaurer Kalk, kohlensaure Bittererde, Bittererdehydrat) absetzen, und zu Anhaftungen von Vegetabilien und Seethieren Veranlassung geben, wodurch das Schiff in seinem Laufe sehr gehemmt wird. Die chemische Wirkung dieser einfachen Kette, folglich der Absatz eines erdigen Ueberzugs, ist um so grösser, je grösser bis auf einen gewissen Grad die Fläche des positiven Protectors (Schützers) gegen die Fläche des Kupfers genommen wird. Bei Anwendung von Zink oder Eisen zu $\frac{1}{35}$ bis $\frac{1}{80}$ von der Oberfläche des Kupfers war dieses letztere Metall nach einigen Monaten mit einem weissen Ueberzug bedeckt; betrug aber die Oberfläche des Protectors von Zink oder Gusseisen weniger als $\frac{1}{20}$ von derjenigen des Kupfers, so bildete sich jener erdige Ueberzug nicht, es setzten sich keine Seegevächse an das Kupfer an, und die Oberfläche des Kupfers blieb rein, ungeachtet es in einem geringeren Grade gelöst worden war. Da die Oxydation des Protectors hauptsächlich auf der in dem Wasser eingeschlossenen Luft beruht, so wird der Protector selbst viel langsamer zerfressen, wenn er *inwendig* angebracht wird, als wenn er sich auswendig befindet, wo er beständig von mit Luft gesättigtem Wasser gespült wird. Da ferner die Erfahrung lehrte, dass die

schützende Kraft auf weitere Entfernung hin abnimmt, so fand es Davy möglich, an verschiedenen Stellen des Kupferbeschlags Protectoren anzubringen.

Die elektrochemische Theorie setzt, wie wir gesehen haben, ein elektromotorisches Verhalten *aller* Körper voraus, welche überhaupt chemisch auf einander einzuwirken vermögen; hieraus entspringen dann aber die oben S. 911. angedeuteten Schwierigkeiten und Widersprüche. Fechner sucht diese Widersprüche durch folgende Ansicht zu beseitigen. „Da in allen Fällen, wo eine wirksame Strömung statt findet, zugleich eine Ueberführung der entgegengesetzten elektrischen Bestandtheile der Flüssigkeiten nach den entgegengesetzten Polen erfolgt, und wo diese Ueberführung nicht statt findet, die Flüssigkeit nicht anders als wie ein Nichtleiter oder wie ein *metallischer* Leiter in die Kette tritt, d. h. blos einen beharrlichen Zustand des Gleichgewichts zur Folge hat, wie z. B., wenn concentrirte Schwefelsäure oder reines Brom in die Kette tritt; da die Bestandtheile der Flüssigkeiten in ihrem Uebergange nach den entgegengesetzten Polen die Elektricitäten nothwendig mit sich führen, die ihnen vermöge ihrer wechselseitigen Berührung unter einander zukommen, und da die positiven Bestandtheile nach dem negativen, die negativen Bestandtheile nach dem positiven Pol der Kette hingeführt werden, so bringen sie ganz dieselbe Richtung der Strömung hervor, die man erhält, wenn man, bei vernachlässigter elektromotorischer Wirksamkeit der Flüssigkeiten, ein *eigenthümliches Leitungsvermögen* derselben für den Strom annehmen wollte, vermöge dessen sie die El. des positiven und negativen Pols nach entgegengesetzten Richtungen durch sich hindurch liessen.

„Diese Ansicht macht daher die chemische Wirkung

„nicht von der Strömung der El., sondern vielmehr die
 „Strömung der El. von der chemischen Wirkung, d. h. von
 „der Anziehung abhängig, welche entgegengesetzt elektri-
 „sche Theilchen auf einander ausüben. Wo diese Anzie-
 „hung erfolglos ist, ist auch die Strömung verschwunden,
 „und es tritt blos der beharrliche Gleichgewichtszustand ein,
 „wie er Gliedern, die unter demselben Gesetz der Spannungs-
 „reihe stehen, zukommt.“

Durch diese Ansicht wird die Contactstheorie des Galvanismus mit der chemischen Theorie gewissermassen ausgeglichen. Die durch die Berührung heterogener Metalle entwickelte El. bleibt immer noch eine Hauptbedingung der Wirksamkeit einer voltaschen Kette, insofern sie durch ihre Anziehungen und Abstossungen die Zersetzung der Flüssigkeiten möglich macht. Die zweite Hauptbedingung aber ist die Zersetzbarkeit der Flüssigkeiten selbst durch diese durch die Berührung der Metalle entwickelte El., weil erst, wie wir gesehen haben, in Folge wirklich eingetretener Zersetzung eine Strömung erfolgt. Ist diese El. zu schwach, um eine Zersetzung der Flüssigkeiten zu bewirken, mit andern Worten: äussern die Metalle, ungeachtet ihrer freien Elektricitäten, keine chemische Einwirkung auf die Flüssigkeiten, so findet auch keine Strömung statt, weil dann keine Elektricitäten nach den Polen hingetragen werden.

So erklärt sich nun die Strömung in der geschlossenen Kette und die damit verbundene Zersetzung der Flüssigkeiten, indem die Elektricitäten, welche durch die Bestandtheile der Flüssigkeiten den Polen zugeführt werden, durch die entgegengesetzte El. der Pole beständig neutralisirt werden, mithin die Zersetzung der Flüssigkeit durch die El. der Pole beständig erneuert wird.

Dieser Ansicht ist die von Faraday entdeckte Thatsache (vergl. S. 629.) sehr günstig, dass Körper, welche überhaupt einer Zersetzung fähig sind, in ihrem starren Zu-

stand durch die voltasche Säule nicht zersetzt werden, im Allgemeinen aber eine Zersetzung erleiden, wenn sie in tropfbar-flüssigem Zustand in den Kreis der Kette gebracht werden. Im starren Zustand kann nemlich die Zersetzung der Körper desswegen nicht erfolgen, weil ihre Theilchen der Beweglichkeit ermangeln, mithin keine Ueberführung der Elektricitäten nach den Polen statt finden kann. Einige Ausnahmen sind in dieser Beziehung recht merkwürdig: z. B. Operment, Realgar, Zinkjodid, Zinnchlorid, Arsenikchlorür, lauter Körper, von denen man erwarten sollte, dass sie zersetzt werden sollten, werden, in den Kreis der Kette gebracht, auch im tropfbar-flüssigen Zustand nicht zersetzt und unterbrechen die Strömung.

Man sieht übrigens leicht, wie die erwähnte Ansicht Fechner's nach der Faraday'schen Theorie von der elektrochemischen Zersetzung modificirt werden müsste. In dieser letzteren Theorie wird eine anziehende oder abstossende Kraft der Pole nicht angenommen: die von den sogenannten Polen in die zersetzt werdende Flüssigkeit einströmenden EE. würden die innere Corpuscularaction hervorbringen, vermöge welcher die entgegengesetzt elektrisirten Bestandtheile an die Grenzen der Flüssigkeit geführt würden, dort die EE. der Pole neutralisirten und so die Strömung unterhielten.

Die ungeschlossene Säule, so wie die geöffnete einfache Kette, befindet sich in einer andern Lage; in einer solchen können die chemischen Zersetzungen nicht in derselben Art, wie in der geschlossenen, erfolgen; wie denn auch die Erfahrung zeigt, dass die Metalle einer ungeschlossenen Säule ohne alle Vergleichung weniger stark angegriffen werden, als die einer geschlossenen. Stellen wir uns ein Zinkkupfer Plattenpaar vor, das auf den abgewendeten Flächen mit feuchtem Papier belegt ist, also eine geöffnete einfache Kette, so wird sich die Flüssigkeit auf jeder Seite sehr bald

gleichartig und gleich stark mit dem Metall, an welchem sie anliegt, laden, und in diesem Zustand erhalten, insofern sie keine entgegengesetzte El. zur Neutralisation, oder keine Ableitung zur Entziehung ihrer erlangten El. findet. Es wird also auf diese Weise zuletzt kein grösserer elektrischer Gegensatz zwischen den Metallen und der Flüssigkeit oder ihren Bestandtheilen statt finden können, als ihnen an sich, d. h. ohne Mitwirkung der durch die Berührung der heterogenen Metalle erregten El., zukommt.

Ich glaube übrigens bei einem Gegenstande nicht länger verweilen zu dürfen, der noch viel zu wenig erforscht ist, um schon jetzt zur Entscheidung gebracht werden zu können. Ich bemerke blos noch, dass wenn die Flüssigkeiten, wegen ihrer elektromotorischen Wirksamkeit auf die Metalle, dem allgemeinen Gesetz der galvanischen Spannungsreihe unterworfen sind, auch den Polen einer ungeschlossenen *Säule* keine stärkere El. zukommen sollte, als den entsprechenden Platten eines *einzelnen* Plattenpaars; denn man mag zwischen zwei heterogene Metalle *A* und *B* noch so viele beliebige Metallplatten einbringen, immer wird die Art und *Stärke* der El. von *A* die nemliche bleiben, als wenn es *B* direct berührte. — Man kann blos Das mit Bestimmtheit behaupten, dass die Verschiedenheiten einer aus blos festen Leitern errichteten Säule und einer solchen, in welche auch Flüssigkeiten eingehen, auf der Verschiedenheit der Natur des festen und des flüssigen Zustandes der Körper beruhen müssen.

Elektropositive und elektronegative Körper.

Die relative Elektropositivität und Elektronegativität der Körper lässt sich, wie wir gesehen haben, auf verschiedenen Wegen ausmitteln; bei Metallen namentlich 1) durch die Untersuchung der Art von El., welche sie bei ihrer gegenseitigen Berührung erregen; 2) durch die Beobachtung ihres Verhaltens als Glieder der thermoelektrischen Kette; bei nicht-metallischen Körpern vorzüglich durch das Verhalten ihrer Verbindungen in der hydroelektrischen Kette.

Die Resultate, welche die Physiker durch Versuche der ersten Art erhalten haben, weichen zum Theil sehr bedeutend von einander ab, indem einem und demselben Metall oft sehr verschiedene Stellen in der galvanischen Spannungsreihe angewiesen werden; und was die zweite Art von Versuchen betrifft, so haben wir gesehen, dass, sofern man annimmt, der Strom gehe *immer* von der erhitzten oder *immer* von der kalten Stelle aus, die so gewonnenen Resultate mit den durch die erste Art von Versuchen erhaltenen eben so oft in Widerspruch gerathen, als sie mit denselben übereinstimmen. Will man auf der andern Seite diese beiderlei Resultate dadurch in Harmonie mit einander bringen, dass man annimmt, der Strom in der thermoelektrischen Kette gehe bald von der erwärmten, bald von der kalten Stelle aus, so lässt sich natürlich aus den Versuchen mit der thermoelektrischen Kette gar kein neues Resultat hinsichtlich der Folgereihe der Metalle ihren elektrischen Beziehungen nach gewinnen, denn die Versuche selbst werden dann ja blos den Resultaten der ersten Art von Versuchen angepasst. Ausserdem hat man gefunden, dass das Verhalten der Metalle in der thermoelektrischen Kette oft durch geringe Beimengungen fremder Metalle sich sehr bedeutend ändert.

Den Mangel an Uebereinstimmung zwischen beiderlei Resultaten wird man aus folgenden Reihen übersehen, von denen n^o. 1. die elektrischen Verhältnisse der Metalle, wie sie sich aus ihrer gegenseitigen Berührung ergeben, n^o. 2. die elektrischen Beziehungen derselben darstellt, wie sie sich aus ihrem Verhalten in der thermoelektrischen Kette, unter der Voraussetzung, dass der Strom immer von der erhitzten Stelle ausgehe, ableiten lassen. Beide Reihen beginnen mit dem elektropositivsten und endigen mit dem elektronegativsten Metall, und in n^o. 2. sind diejenigen Metalle, deren Stelle sich durch kleine Beimengungen fremder Körper ändert, mit einem ? bezeichnet, ohne dass man übrigens in allen Fällen bis jetzt anzugeben wüsste, von welcher fremden Beimengung es abhängt, dass ein Metall seine Stelle in der Reihe ändert.

Nr. 1.

Positives Ende.

Kalium
 Baryum
 Zink
 Cadmium
 Mangan
 Blei
 Zinn
 Eisen
 Nickel
 Kupfer
 Wismuth }
 Antimon }
 Arsenik }
 Quecksilber
 Silber
 Gold

Nr. 2.

Positives Ende.

Wismuth
 Nickel
 Platin?
 Kupfer?
 Mangan
 Kupfer?
 Platin?
 Quecksilber
 Blei
 Zinn
 Platin?
 Kupfer?
 Rhodium
 Iridium
 Gold
 Silber

Platin	Zink
Iridium	Kupfer ?
Rhodium	Platin ?
	Cadmium
	Eisen
	Arsenik
	Antimon

Es versteht sich von selbst, dass, wenn man annehmen wollte, der Strom in der thermoelektrischen Kette gehe immer von der *kalten* Stelle aus, die Reihe n^o. 2. gerade in umgekehrter Ordnung aufgestellt werden müsste.

Solche Reihen bieten zunächst [für den *Chemiker* kein besonders grosses Interesse dar, da die Metalle im Allgemeinen so wenig Neigung haben, innige Verbindungen mit einander einzugehen, und solche Verbindungen, wenn sie auch existiren, entweder keine, oder jedenfalls wenig charakterisirte weitere Verbindungen zu bilden vermögen.

Das elektrische Verhältniss der Metalle wird für den Chemiker erst dann wichtig, nachdem sich dieselben mit einem nicht-metallischen Element, namentlich mit Sauerstoff, Schwefel, Chlor u. s. f. verbunden haben, insofern erst diese Verbindungen es sind, welche theils mit Verbindungen anderer Metalle, theils mit Verbindungen nicht-metallischer Elemente mit denselben oder analogen Elementen, wie die, mit welchen die Metalle verbunden sind, innige Vereinigungen einzugehen vermögen.

So haben z. B. die Verbindungen des Arsensiks mit andern Metallen, die Verbindung des Platins mit Kalium u. s. f., kein besonderes Interesse. Diese Verbindungen gehen auch wenigstens keine bestimmt charakterisirte Verbindungen mit andern Körpern ein; aber die Sauerstoffverbindungen des Arsensiks,

die Verbindung des Platins mit Chlor u. s. f. bilden, erstere mit den Sauerstoffverbindungen anderer Metalle, letztere mit dem Chlorkalium sehr innige Verbindungen.

Die sicherste Art, über die elektrischen Beziehungen der Körper Aufschluss zu erhalten, ist die, ihr Verhalten im Kreise der voltaschen Kette zu untersuchen. Wenn ein zusammengesetzter Körper unter dem Einfluss der Kette in seine näheren Bestandtheile oder in Elemente zersetzt wird, so wird derjenige Bestandtheil, welcher nach der Seite zu wandert, wo die positive El. einströmt, negativ seyn in Beziehung auf den andern Bestandtheil, welcher nach der entgegengesetzten Seite hin sich bewegt, wo die negative El. einströmt. Sind diese beiden Bestandtheile Elemente, so wird dieses Verhalten im Kreise der Kette über das gegenseitige elektrische Verhältniss dieser Elemente entscheiden; sind sie dagegen selbst noch zusammengesetzt, z. B. aus zwei verschiedenen Radicalen, die aber mit einem und demselben Element verbunden sind, so wird man durch dieses Ergebniss zwar wohl über das elektrische Verhältniss der beiden noch zusammengesetzten Bestandtheile, nicht aber über das elektrische Verhalten der beiden Radicale dieser Bestandtheile belehrt werden. — Wenn man z. B. die Schwefelsäure im Kreise der Kette sich in Schwefel, der am negativen, und in Sauerstoff, der am positiven Pol ausgeschieden wird, zersetzen sieht, so kann man hieraus schliessen, dass der Schwefel positiv gegen Sauerstoff sey. Wenn aber im Wasser gelöstes schwefelsaures Kali in Schwefelsäure zersetzt wird, die am positiven, und in Kali, das am negativen Pol sich ansammelt, so wird man zwar hieraus schliessen dürfen, dass die Schwefelsäure negativ gegen Kali sey, aber man wird *hierdurch* noch nicht zu dem Schluss berechtigt, dass auch der Schwefel negativ gegen Kalium sey.

Es kommt nemlich in Betracht, dass das elektrische Verhältniss eines Körpers durch dessen Verbindung mit *ver-*

schiedenen Quantitäten eines andern Körpers sich ganz ändern kann. Das Mangan z. B. ist ein elektropositives Metall; es bildet mit einer gewissen Menge von Sauerstoff eine sehr kräftige Salzbasis, die mithin nicht bloß gegen die Säuren, sondern auch gegen sehr viele Salzbasen elektropositiv ist; mit einer grösseren Menge Sauerstoff verbunden bildet es ein Superoxyd, welches Leiter der El. ist, und dessen elektrische Verhältnisse mithin durch die Berührungsmethode erforscht werden können; man findet dann, dass dieses Superoxyd die unterste Stelle in der galvanischen Spannungsreihe einnimmt, d. h. in sehr hohem Grade elektronegativ ist, während das metallische Mangan eine der obersten Stellen in dieser Reihe behauptet, d. h. in sehr hohem Grade elektropositiv ist. Mit noch mehr Sauerstoff als im Superoxyd verbunden, bildet endlich das Mangan Säuren, d. h. Verbindungen, die noch mehr elektronegativ sind, als das Superoxyd.

Wenn also die Schwefelsäure z. B. elektronegativ ist gegen Kali, so wird man hieraus noch nicht schliessen dürfen, dass auch Schwefel negativ gegen Kalium sey, denn die Schwefelsäure könnte möglicherweise nur deswegen negativ gegen Kali seyn, weil in einem Atom Schwefelsäure 1 Atom Schwefel mit 3 At. Sauerstoff, in einem Atom Kali aber 1 At. Kalium nur mit 1 At. Sauerstoff verbunden ist; es liesse sich als möglich denken, dass eine Verbindung von 1 At. Schwefel mit 1 At. Sauerstoff positiv gegen Kali seyn könnte, was übrigens nicht der Fall ist, da auch die unterschweflige Säure, die 1 At. Schwefel auf 1 At. Sauerstoff enthält, als Säure negativ gegen Kali ist.

In der That lehrt die Erfahrung, dass ein elektropositiver Körper im Allgemeinen um so weiter in der elektrischen

schen Reihenfolge herabückt, d. h. um so mehr an Negativität zunimmt, je mehr er sich selbst mit einem, ihm an Negativität vorangehenden Körper verbunden hat, und dass umgekehrt Verbindung eines Körpers mit einem positiveren Körper die Positivität des ersteren erhöht. So findet man namentlich, dass die Verbindungen der Metalle mit Sauerstoff, Chlor, Jod, Schwefel, Phosphor negativer als die Metalle selbst sind, und das schon angeführte Beispiel des Mangans liefert den schlagendsten Beweis dafür, dass mit zunehmender Menge des Sauerstoffs die Positivität des Metalls abnimmt; man findet sogar, dass ein an der Luft nur matt gewordenes Metall sich gegen dasselbe, aber blanke Metall, negativ verhält.

Eine merkwürdige, aus elektrochemischen Grundsätzen unerklärliche Ausnahme von diesem Gesetz machen die Amalgame und Legirungen, von welchen die meisten in der elektrischen Reihenfolge entweder *unter*, oder *über* die Metalle zu liegen kommen, aus welchen sie bestehen, so dass eine Legirung eines positiven mit einem negativen Metall entweder negativer als das negative oder positiver als das positive sich verhält; nur in einer geringeren Anzahl von Fällen kommt die Legirung *zwischen* die beiden Metalle, aus welchen sie besteht, in der elektrischen Reihenfolge zu liegen.

Der *Physiker* pflegt die elektrischen Verhältnisse der Körper von einem andern Standpunkt aus zu betrachten, als der *Chemiker*, und man muss sich vor Allem diese verschiedenen Standpunkte klar machen, wenn man die Widersprüche beseitigen will, die in dieser Beziehung statt zu finden scheinen.

Der Physiker betrachtet die elektrischen Beziehungen der Elemente und der Verbindungen dieser Elemente mit andern Elementen *an sich*, d. h. er sucht die elektrischen Verhältnisse eines Elements in keine Verbindung zu setzen mit den elektrischen Verhältnissen der Verbindungen dieses Elements; ihm ist ein elektropositives Metall zunächst nur als solches, als Metall, positiv, und wenn er es positiv nennt, so spricht er damit nichts über die elektrischen Beziehungen der *Verbindungen* dieses Metalls aus, welche vielmehr positiv oder negativ seyn können; das Mangan und Manganoxydul z. B. sind ihm elektropositiv, das Mangansuperoxyd und die Mangansäuren dagegen elektronegativ, weil die beiden ersteren nach dem positiven, die beiden letzteren nach dem negativen Ende der elektrischen Reihenfolge zu liegen; ihm ist ferner Arsenik positiv gegen Silber, aber Arsensäure negativ gegen Silberoxyd, und diese Thatsache hat für ihn nichts Auffallendes, da in der Arsensäure 1 At. Arsenik mit $2\frac{1}{2}$ At. Sauerstoff, in dem Silberoxyd aber 1 At. Silber mit 1 At. Sauerstoff verbunden ist, mithin die grössere Menge des elektronegativen Elements in der Arsensäure die grössere Elektronegativität dieser Säure genügend erklärt.

Der Chemiker dagegen betrachtet die elektrischen Verhältnisse der Körper nicht allein an sich, sondern auch in ihren Beziehungen zu den elektrischen Verhältnissen der Verbindungen, welche sie mit andern Elementen, namentlich mit dem Sauerstoff, eingehen; ihm sind elektropositive und elektronegative Elemente solche, welche nicht gerade nothwendig an sich, als Elemente, sondern hauptsächlich in den *meisten* ihrer Verbindungen, namentlich mit dem Sauerstoff, positiv oder negativ sind. Auf diesen letzteren Umstand nimmt der Chemiker sogar viel mehr als auf den ersteren Rücksicht, und wenn ein Element positiv gegen

ein anderes sich verhält, die Verbindungen des ersteren mit Sauerstoff aber negativ gegen die Verbindungen des letzteren mit Sauerstoff sich verhalten, so ist ihm das erstere Element negativer als das letztere. Positive Elemente sind ihm also solche, welche mit Sauerstoff vorzugsweise Salzbasen, negative Elemente dagegen solche, welche mit Sauerstoff vorzugsweise Säuren bilden. Diejenigen positiven Elemente, welche die stärksten Basen bilden, sind ihm positiver, als die, welche schwächere Basen bilden. Da alle nicht-metallische Elemente, mit alleiniger Ausnahme des Wasserstoffs, entschiedene Säuren und keine Salzbasen bilden, so sind ihm alle diese Elemente negativ. Das Arsenik, welches bloß Säuren und keine Salzbasen bildet, ist negativ, negativer als Silber, weil es nur ein Silberoxyd, keine Silbersäure gibt, und ungeachtet das Arsenik in der galvanischen Spannungsreihe über dem Silber steht, d. h. positiver als Silber ist. Jedem einzelnen Element seine bestimmte Stelle in der von dem chemischen Standpunkt aus betrachteten elektrischen Reihenfolge anzuweisen, ist aber für jetzt noch nicht möglich; ja selbst gegen die allgemein angenommene absolute Elektronegativität des Sauerstoffs lassen sich Zweifel erheben, indem zwar, bei der Zersetzung der Sauerstoffsäuren des Chlors durch die voltasche Säule, das Chlor am negativen, der Sauerstoff am positiven Pol sich ansammelt, mithin Chlor positiv gegen Sauerstoff erscheint, auf der andern Seite aber das Chlor den Sauerstoff aus seinen Verbindungen mit den Alkalimetallen in der Hitze austreibt, und sich mit dem Metall verbindet, folglich negativ gegen Sauerstoff erscheint.

Übersieht man die oben S. 941. von dem physikalischen Standpunkt aus aufgeführte elektrische Reihenfolge der Metalle n^o. 1, so ergibt sich das allgemeine Resultat, dass diese elektrische Reihenfolge wenigstens ungefähr mit der-

jenigen Reihenfolge übereinkommt, bei welcher die Metalle nach der Leichtigkeit, mit welcher sie sich oxydiren, aufgestellt werden; die am leichtesten oxydirbaren Metalle, Kalium, Baryum, Zink, u. s. f. nehmen die obersten, die am schwersten oxydirbaren, wie Silber, Gold, Platin u. s. f. die untersten Stellen der Reihe ein. Wenn auch einige Ausnahmen in dieser Beziehung statt finden, so sind diese von keiner grossen Bedeutung, da wir wissen, dass der Zustand der Aggregation der Körper einen sehr grossen Einfluss auf die Oxydirbarkeit derselben ausübt, dass z. B. Eisen in einem gewissen Zustand schon bei der gewöhnlichen Temperatur der Luft sich entzündet. — Dass die elektropositiveren Metalle im Allgemeinen sich leichter oxydiren, ist ein Resultat, welches die elektrochemische Theorie im Voraus erwarten lässt, da die elektrische Differenz zwischen diesen Metallen und dem negativen Sauerstoff die grösste ist.

Betrachtet man dagegen die Sache von dem chemischen Standpunkt aus, so nimmt man vielmehr auf den elektrischen Charakter der Sauerstoffverbindungen der Metalle Rücksicht; man nennt ein Metall negativ in Beziehung auf ein anderes, wenn ersteres durch seine Verbindung mit Sauerstoff vorzugsweise Säuren, letzteres Basen bildet, unbekümmert um das elektrische Verhalten der Metalle gegen einander selbst, unbekümmert daher auch darum, ob ersteres sich *leichter* oxydire als letzteres. Im Allgemeinen werden freilich elektronegative Metalle mehr geneigt seyn, mit dem negativen Sauerstoff elektronegative Verbindungen, d. h. Säuren, zu bilden, als elektropositive Metalle; aber selbst die elektronegativsten Metalle sind immer noch in Beziehung auf den absolut elektronegativen Sauerstoff in hohem Grade positiv, und da das elektrische Ver-

hältniss der Verbindung nicht allein von dem Metall, sondern eben so sehr von der Menge des Sauerstoffs abhängt, mit welcher sich das Metall verbindet, so begreift man wohl, wie ein elektropositiveres Metall eine Säure, d. h. eine negative Verbindung bilden kann, während ein elektronegativeres eine Basis bildet, warum daher ersteres negativ in Beziehung auf letzteres, *vom chemischen Standpunkt aus*, genannt werden muss.

Wir kennen die Ursache nicht, warum ein Metall, ungeachtet es positiver als ein anderes ist, mit Sauerstoff dennoch vorzugsweise Säuren bildet, während das letztere vorzugsweise Basen bildet, warum z. B. das positivere Arsenik bloß Säuren, das negativere Silber dagegen bloß eine Basis bildet; wir können bloß die Vermuthung aufstellen, dass dieses von der grösseren Anzahl Sauerstoffatome herühren möchte, womit sich das Arsenik verbindet, wobei wir aber wiederum keinen Grund anzugeben vermögen, warum nicht das Arsenik auch mit einer geringeren Anzahl von Sauerstoffatomen sich verbinden und eine Basis bilden kann.

Wenn wir somit allerdings erwarten dürfen, dass die elektropositiven Metalle im Allgemeinen vorzugsweise Basen, die elektronegativen vorzugsweise Säuren bilden, so gibt es doch auch mehrere Ausnahmen von dieser Regel, indem häufig ein elektropositiveres Metall vorzugsweise Säuren bildet, während ein elektronegativeres vorzugsweise Basen bildet. Solche Ausnahmen nun sind die Ursache der Abweichungen, welche zwischen den elektrischen Reihenfolgen statt finden, je nachdem sie von dem rein physikalischen oder von dem chemischen Standpunkt aus aufgestellt werden. Von dem letzteren Standpunkt gieng Berzelius

aus, der namentlich bei seinen Untersuchungen über die Verbindungen, welche er *Schwefelsalze* genannt hat, geleitet durch die elektrochemischen Verhältnisse, auf sehr wichtige Resultate geführt wurde, welche wir später erörtern werden.

Tübingen. Bei H. Laupp sind erschienen:

Abhandlungen (naturwissenschaftliche), herausgeg. v. einer Gesellschaft in Württemberg. 1. Bd. 1s Heft. m. 2 Steintafeln. gr. 8. br. 1826. 1 Thlr. 3 gr. 2 fl. 24 kr.

— — — 1. Bd. 2s Heft. 16 gr. 1 fl. 12 kr.
 — — — 3s Heft. 12 gr. 54 kr.

Berzelius (J.) Jahresbericht über die Fortschritte der phys. Wissenschaften. Aus dem Schwed. übersetzt von C. G. Gmelin. gr. 8. 1. Jahrg. 1822, 16 gr. 1 fl. 12 fr. 2. Jahrg. 1823, 15 gr. 1 fl. 3. Jahrg. 1824, 21 gr. 1 fl. 36 fr. — 4. Jahrg. übersetzt von Dr. Wöhler. 1825. 1 Thl. 8 gr. 2 fl. 24 fr. 5. Jahrg. 1826. 1 Thl. 10 gr. 2 fl. 30 fr. 6. Jahrg. 1827. 1 Thl. 12 gr. 2 fl. 36 fr. 7. Jahrg. 1828. 1 Thl. 16 gr. 2 fl. 48 fr. 8. Jahrg. 1829. 1 Thl. 12 gr. 2 fl. 36 fr. 9. Jahrg. 1830. 1 Thl. 10 gr. 2 fl. 30 fr. 10. Jahrg. 1831. 1 Thl. 8 gr. 2 fl. 24 fr. 11. Jahrg. 1832. 1 Thl. 16 gr. 48 fr. 12. Jahrg. 1833 1 Thl. 12 gr. 2 fl. 36 fr. 13. Jahrg. 1834. 1 Thl. 2 fl. 18 gr. 3 fl.

— — — Register über d. 1—5 Jahrg. 1827 4 gr. 15 fr.

Brandeis (D.H.) medicin. Wörterbuch; enthaltend die etymolog. Erklärung der im Gebiete d. Arzneikunde vorkommenden griechischen Wörter, d. pathognom. Zeichen der Krankheiten u. biograph. Nachrichten v. d. bedeutendsten griech. u. röm. Aerzten. 2e durchaus umgearb. u. beträchtl. verm. Aufl. gr. 12. 1820. 2 Thlr. 5 fl. 30 kr.

Gmelin (C.G.) Versuche über die Wirkungen des Baryts, Strontians, Chroms, Molybdaens, Wolframs, Tellurs, Titans, Osmiums, Platins, Iridiums, Rhodiums, Palladiums, Nikels, Kobalts, Urans, Ceriums, Eisens und Mangans auf den thier. Organismus. gr. 8. geh. 1824. 12 gr. 54 kr.

Hundeshagen (J. C.) Lehrbuch der Forst- u. landwirthschaftlichen Naturkunde. 1e Abth. gr. 8. 1828. 18 gr. 1 fl. 24 fr. 2e Abth. Die Anatomie, der Chemismus und d. Physiologie der Pflanzen. 1829. 1 Thl. 12 gr. 2 fl. 36 fr. 3e Abth. Die Bodenkunde. 1830. 1 Thl. 8 gr. 2 fl. 24 fr.

Mohl (H.) über den Bau und das Winden der Ranken- und Schlinggewächse. M. Kupf. gr. 4. 1828. 1 Thl. 16-gr. 3 fl.

— — — über die Poren des Pflanzen-Zellgewebes. Mit 4 Kupf. gr. 4. 1828. 16 gr. 1 fl. 12 kr.

Rengger (J.R.) physiolog. Untersuchungen üb. die thier. Haltung d. Insekten. gr. 8. 1817. 9 gr. 36 kr.

Sammlung medicin. Dissertationen von Tübingen. In Uebersetzung herausgeg. von Dr. Weber. 1s Stck. gr. 8. 1820. 1 Thl. 1 fl. 45 fr.

2s Stck. gr. 8. 1821. 1 Thl. 6 gr. 2 fl. 15 fr.

3s Stck. gr. 8. 1821. 18 gr. 1 fl. 15 fr.

4s Stck. gr. 8. 1824. 21 gr. 1 fl. 32 fr.

5s Stck. gr. 8. 1829. mit Inhalt und Sachregister über die 5 Stücke. 1 Thl. 4 gr. 2 fl.

- Schneider (Dr. P. J.) medicin.-pract. Adversarien am Kranken-
bette gesammelt. 1e Lief. gr. 8. 1821. 1 Thlr. 16 gr. 3 fl.
- 2e Lief. mit 5 Tfln. in Stndrck. A. u. d. Tit.: Entwurf zu
einer Heilmittellehre gegen psych. Krankheiten, oder Heilmittel
in Beziehung auf psych. Krankheitsformen. gr. 8. 1824.
2 Thlr. 16 gr. 4 fl. 48 kr.
- 3e Lief. A. u. d. Titel: über den sporadischen Typhus u.
d. Wechselfieber. gr. 8. 1826. 1 Thlr. 16 gr. 3 fl.
- über die Gifte in medicin.-gerichtl. u. medicin.-polizei-
licher Rücksicht, nebst einer Anleitung zur generellen und speciellen
Behandl. der Vergifteten. Ein Handbuch für öffentl. u.
gerichtl. Aerzte, Apotheker u. Rechtspfleger. 2e verm. u. verb.
Auff. gr. 8. 1821. 2 Thlr. 12 gr. 4 fl. 30 kr.
- die Haematomanie des ersten Viertels des 19n Jahrhund.
oder der Aderlass in histor. therapeut. und polizeil. Hinsicht.
gr. 8. 1827. 2 Thlr. 6 gr. 4 fl.
- Struve (D.) commentatio de Phlegmasia alba dolente; quindecim
observationes practicas continens. 2. maj. 1825. 16 gr. 1 fl. 12 kr.
- Turner (E.) Einleitung in die Gesetze der chemischen Verbind-
ung und die Atomenlehre z. Selbstunterrichte, übers. und
erweitert v. Steinbeis. gr. 8. 1828. 12 gr. 54 kr.

