III.

Vorkommen des Vanadins.

Vom

Prof. FICINUS in Dresden.

(Briefliche Mittheilung an Erdmann.)

Vor Kurzem berichtete Prof. Wöhler, dass er im Uranpecherze Vanadin gefunden, weniger in der reinen Blende, als in der mit Gebirgsart gemengten. Indem ich meine Aufmerksamkeit auf die Saalbänder lenkte, fand ich die Angabe bestätigt. Endlich fand ich im käuflichen Uranerze, dessen Fundort mir unbekannt ist, die schwarzgrünen, serpentinähnlichen, neben der Pechblende liegenden Saalbänder mit ziegelrothen blättrigen, stark glänzenden Trummen durchzogen. Dieses rothe Mineral gleicht den rothen Manganerzen, ist aber viel schwerer. Reine Stücke lösen sich in Salpetersäure ohne Rest zu einer fast farblosen Flüssigkeit auf. Aus dieser lässt sich durch kohlensaures Natron Kalk abscheiden. Der flüssige Rest, wenn er überschüssiges Natron enthält, giebt durch hineingelegten Salmiak einen mehligten Niederschlag von vanadinsaurem Ammoniak. Demnach scheint es, als wäre das rothe Mineral vanadinsaurer Kalk und sonach dem Tungsteine analog. Vielleicht bin ich im Stande, etwas Mehreres davon aufzutreiben, um es genauer zu untersuchen.

IV.

Ueber die Anwendung des Kautschuks als Verschlussmittel für verschiedene Geräthschaften, um diese vor dem Zutritt der Luft zu schützen.

Von

CHEVREUL.

(Compt. rend. T. XIII. p. 787. 797. Im Auszuge.)

In der letzten Sitzung d. par. Acad. hat Arago eine Luftpumpe beschrieben, mit welcher man einen bis auf $\frac{1}{4}$ Mm. luftverdünnten Raum soll erzeugen können, und welche die Einrichtung besitzt,

36 Chevreul, Anwendung d. Kautschuks.

vier Recipienten auf einmal anzuwenden. Nach Dumas's Angabe ist daran die Verbindung der Metallstücken mit den Glasstücken durch Kautschuk bewerkstelligt, welcher einen bedeutenden Vorzug vor dem Kite gewähren soll, indem dieser bei den häufigen Veränderungen der Temperatur und bei Erschütterungen auf dem Transport sich ablöst und dann der Luft den Eintritt gestattet.

In Bezug hierauf erinnerte ich die Academie an die Anwendung, welche ich von diesem Verfahren schon seit einer Reihe von zehn Jahren bei meinen Versuchen über die Veränderung der Farbstoffe durch die Wirkung der atmosphärischen Luft gemacht habe.

In der vierten Abhandlung meiner Versuche über die Farben, die ich am 2. Januar 1837 in der Academie gelesen und die im 16ten Bande ihrer Memoiren gedruckt ist, ist das erste Capitel betitelt: *Dispositions experimentales*; es ist darin nicht allein der Gebrauch, welchen ich vom Kautschuk zur Darstellung eines luftleeren Raumes in Flaschen gemacht habe, bewiesen, sondern es zeigt auch, wie vortrefflich dieses Verfahren für den Zweck, zu welchem ich es verwandt habe, ist, und stützt sich auf zwei experimentelle Beobachtungen.

Die erste ist die, dass das Oel, in welches ich den Hals meiner Flaschen eingetaucht hatte, deren eine jede mit einem Hahne und mit Kautschuk versehen war, während der zwei Jahre, dass die von mir beschriebenen Versuche dauerten, auch nicht im mindesten in den Flaschen sich erhoben hatte.

Die zweite, dass, nachdem ich den Hahn dieser Flaschen mit dem Hahne eines Recipienten, den ich luftleer gemacht, verbunden hatte, ich rothen fein zertheilten und leicht entzündlichen Phosphor hineinbrachte und fand, dass die zwischen den beiden Hähnen enthaltene kleine Menge atmosphärischer Luft ein lebhaftes Licht herbeiführte, sobald der Hahn des Recipienten geöffnet wurde; ich konnte hierauf, nachdem ich auf's Neue einen luftleeren Raum erzeugt und die Höhe des Quecksilbers in der Probe bemerkt hatte, feststellen, dass 1) eine nur in der Dunkelheit bemerkbare Lichtentwicklung stattfand, nachdem ich das Innere der Flasche mit dem Recipienten in Verbindung gesetzt hatte, und 2) dass das Quecksilber in der Probe nur ganz unbedeutend gestiegen war.

In den *Annales de Chimie et de Physique*, T. LIV. p. 232 hat Dumas die Brauchbarkeit des Kautschuks als Verschlussmittel beschrieben und sich dieser Methode bedient.

Hierauf hat Peyron angeführt, dass das Kautschuk die Eigenschaft besitze, Gasarten hindurchgehen zu lassen (*Compt. rend. p. 820*).

Das Kautschuk, sagt er, wird allgemein als eine für Gase und Dämpfe vollkommen undurchdringliche Substanz angesehen. Die Chemiker wenden es in Form von Röhren an, um zwischen den verschiedenen Theilen ihrer Apparate eine Verbindung herzustellen, und die Physiker ziehen es dem besten Kite vor, um die Hälse der Glasflaschen zu verkitten, in denen sie einen luftleeren Raum erzeugen oder vollkommen reine Gasarten aufbewahren wollen.

Da ein solches Vertrauen auf die Undurchdringlichkeit einer so allgemein angewandten Substanz die für die Wissenschaft wichtigsten Resultate verderben kann, so erlaube ich mir, die Aufmerksamkeit der Physiker und Chemiker auf einige Versuche zu richten, welche ich nicht, da sie noch unvollendet sind, vorzulegen gewagt haben würde, wenn nicht die in der letzten Sitzung der Academie gemachten Mittheilungen mich dazu veranlasst hätten.

I. Man nimmt eine Glasröhre von der Länge eines Meters und 1,5 Mm. innerem Durchmesser, und nachdem man das eine Ende derselben etwas erweitert hat, verschliesst man es sorgfältig mit einer starken Platte von Kautschuk; hierauf füllt man sie mit Quecksilber und stürzt sie wie bei einem Barometer in eine Schale um. Die Quecksilbersäule hat anfangs gleiche Höhe mit dem Barometer, sinkt aber sehr bald, indem nach und nach durch die Poren des Kautschuks Luft hineindringt. Bei einem Versuche dieser Art, bei welchem die Kautschukplatte 1 Centim. Quadratfläche hatte, sank das Niveau in 24 Stunden um 0,06 Mm., in den zweiten 24 Stunden um 0,03 Mm., in den dritten um 0,025 Mm. Das Sinken nahm ab, und als die Säule, vom Niveau in der Schale an gerechnet, eine Höhe von 0,55 bis 0,60 Mm. erreicht hatte, fiel sie alsdann beinahe regelmässig für die vier oder fünf Tage, während welcher ich sie beobachtete, um 0,007 Mm.

38 Chevreul, Anwendung d. Kautschuks.

II. Ich wandte eine Röhre von 0,02 Mm. Durchmesser auf eine Länge von 0,25 Mm. an. Die Höhe der Quecksilbersäule betrug 0,22 Mm., nach 24 Stunden war sie nur noch 0,22 Mm.; die Kautschukplatte hatte dabei 0,05 Quadrat-Mm. Oberfläche.

Aus diesen Versuchen gehen folgende beide Thatsachen hervor.

A) Wenn der luftleere Raum in einem Gefäss erzeugt worden ist, dessen Oeffnung man mit Kautschuk verschlossen hat, so dringt die äussere Luft durch die Poren desselben hinein.

B) Wenn man zwei gleiche, aber verschiedenartig gespannte Gase durch eine Kautschukplatte von einander trennt, so dringt das dichtere Gas durch die Poren und verbindet sich mit dem weniger dichten.

III. Wenn die Röhre No. I mit Quecksilber gefüllt und in die Schale umgestürzt ist und man in den leeren Raum derselben Wasserstoffgas leitet, so dass die Höhe der Quecksilbersäule um die Hälfte vermindert wird, so sieht man sehr bald das Quecksilber in der Röhre steigen. Das entwichene Wasserstoffgas ist durch atmosphärische Luft ersetzt worden; es findet Diffusion statt.

Nach 24 Stunden war das Quecksilber um 0,01 Mm. gestiegen, nach zweimal 24 Stunden nur um 0,004 und nach dreimal 24 Stunden noch etwas weniger. Das darin enthaltene Gas entzündete sich mit geringer Detonation.

IV. Wenn man einen grossen Ballon von Kautschuk von 0,18 Mm. Durchmesser mit Wasserstoffgas füllt, so dass er dadurch gespannt wird, und ihn unter eine mit atmosphärischer Luft angefüllte Glocke stellt, so sieht man, dass er beträchtlich zusammensinkt, und wenn diess bis auf $\frac{2}{3}$ seines Volumens geschehen ist und man das darin enthaltene Gas untersucht, so findet man, dass es aus einem Gemenge von Wasserstoffgas und atmosphärischer Luft zusammengesetzt ist, und zwar in den Verhältnissen von 2 Vol. des erstern zu 1 des letztern. Die Glocke enthält gleichfalls ein Gemenge beider Gasarten.

Wenn der mit dem übrig gebliebenen Wasserstoffgas gefüllte Ballon an die Luft gebracht wird, so verliert er endlich nach einer gewissen Zeit sein Wasserstoffgas gänzlich, und wenn sein Volumen constant bleibt, d. h. wenn er $\frac{3}{4}$ von sei-

nem anfänglichen Inhalte verloren hat, so findet man, dass er nur atmosphärische Luft enthält.

V. Nimmt man einen ähnlichen Ballon von Kautschuk, füllt ihn bis auf den vierten Theil mit Luft, befestigt ihn mit dem Ende einer mit Wasser gefüllten und in einer pneumatischen Wanne stehenden Glocke und leitet in diese Wasserstoffgas, so sieht man, dass sich der Ballon nach und nach aufbläht und endlich nach ungefähr 48 Stunden stark angespannt ist. Untersucht man alsdann das in der Glocke enthaltene Gas, so bemerkt man, dass es mit atmosphärischer Luft gemengt ist; der Ballon enthält alsdann dasselbe Gemenge.

Nimmt man, sobald der Ballon stark angespannt ist, ihn wieder von der Glocke ab und setzt ihn der Einwirkung der Luft aus, so entweicht alles darin enthaltene Wasserstoffgas, und die Luft vertritt die Stelle desselben, so dass die ganze Menge, welche er enthält, am Ende der Operation genau dieselbe wieder ist, welche man anfangs hineingebracht hatte.

VI. Füllt man einen Kautschukballon mit Luft und stellt ihn in eine Atmosphäre von Stickstoffoxydgas, so vermindert sich sein Volumen und man findet, dass beide Gasarten sich gegenseitig ausgetauscht haben.

Nach der Analyse von Bourson gaben 100 Th. des in dem Ballon gefundenen Gases nur 16,38 Sauerstoff.

VII. Ein Ballon wurde mit ganz reinem kohlensauren Gase gefüllt und 24 Stunden lang an die Luft gelegt. Das darin enthaltene Gas gab bei der Analyse 20 Th. auf 100 Th. Luft.

Bei allen diesen Versuchen war der Hals des Ballons stark verbunden und die Ränder so zusammen verschmolzen, dass sie wie zusammengewachsen schienen, und um dessen noch sicherer zu sein, so waren die Enden durch eine Klemme an einander gebunden.

Aus diesen Beobachtungen geht ferner hervor:

C) Dass zwei ihrer Natur und ihrer Spannung nach verschiedene Gasarten die Wände des Kautschuks, die sie von einander trennen, durchdringen, so dass beide Gasarten sich gegenseitig in's Gleichgewicht gesetzt haben.

D) Dass zwei ihrer Natur nach verschiedene Gasarten, aber von gleicher Spannung, gleichfalls dem Gesetze der Endosmose gehorchen.

Nachdem ich die bei diesen verschiedenen Versuchen erhaltenen Resultate sorgfältig zergliedert hatte, fand ich dabei das von Thomas Graham aufgestellte allgemeine Gesetz über die Diffusion der Gasarten auf's Neue bewährt (*Transactions of the Royal Society of Edinburgh, vol. XI. part I. p. 222* *).

Dieser hat gezeigt, dass, wenn zwei verschiedenartige, aber gleich gespannte Gasarten sich mit einander ungehindert mengen, diess in Volumen stattfindet, wobei ein jedes derselben sich umgekehrt wie die Quadratwurzel seiner Dichte verhält, und die Dichte einer Gasart in Diffusion mit der Luft erhält man durch die Formel $D = \left(\frac{A}{G}\right)^2$, wobei G das Volumen der der Diffusion unterworfenen Gasart bedeutet und A das Volumen der eingedrungenen Luft. In der That sind auch die Zahlen 3,7947 für das Wasserstoffgas, 0,81 für das Stickstoffoxyd und 0,8091 für das kohlen saure Gas äquivalent der Ausdehnung, wenn man die Luft als Einheit annimmt; man versteht darunter die Volumenveränderung und die bei oben erwähnten Versuchen beobachteten Resultate. Vergleicht man hingegen das Aequivalent der Diffusion des Wasserstoffgases mit den Aequivalenten anderer Gasarten, so bemerkt man, dass es in Betreff der Luft nur 1 Vol. derselben auf 3 Vol. Wasserstoffgas enthält, und auf diese Weise ist es erklärlich, dass es, was auch der Beobachtung Döbereiner's entgangen ist, die Physiker hat täuschen können, welche annehmen, dass das Wasserstoffgas durch Oeffnungen gehe, die keiner andern Gasart den Durchgang verstaten.

VIII. Die erwähnten Versuche sind mit Kautschuk angestellt worden, den wir aus Para in der Form von Flaschen erhalten hatten. Ich hielt es noch für nothwendig, die Durchdringlichkeit der Kautschukplatten zu beweisen, deren man sich in den Laboratorien bedient, in welchen sie zu verschiedenen Zwecken verwandt werden. Ohne hier die Versuche mitzutheilen, welche ich gemacht habe, so beschränke ich mich darauf, nur zu erwähnen, dass ich keine Verschiedenheit in den Hauptresultaten gefunden habe. Dessenungeachtet will ich jedoch einen Versuch beschreiben, bei welchem ich die Bedin-

*) Vgl. Poggend. Ann. XVII. 341 u. XXVIII. 331.

gungen zu wiederholen versucht habe, unter deren Einfluss die Chemiker arbeiten, und welcher zum Zweck haben soll, die Erscheinung über die Diffusion der Gase während ihres Ausströmens zu bestätigen. Der Apparat besteht aus einem noch wenig gekannten und von Gay-Lussac vorgeschlagenen Gefäss zum Wasserstoffgase, um die Entwicklung des Gases leicht reguliren zu können, einem Chlorcalciumrohre, das durch eine Kautschukröhre damit verbunden ist und worüber eine genau schliessende Glashülse gezogen wird. An das andere Ende der Kautschukröhre ist eine Glasröhre gebunden, welche unter eine Glocke geht, in der das Gas aufgefangen wird. Eine mit trockenem kohlensaurem Gas gefüllte und mit einem Hahne versehene Gummiflasche wird hierauf an eine Glasröhre befestigt, welche in das an den Gasentwicklungsapparat anstossende Ende der Hülse hineingeht. An dem entgegengesetzten Ende der Hülse befindet sich eine andere Glasröhre, welche in eine Glocke mündet.

Ich liess hierauf 5 Stunden lang Wasserstoffgas durch die Kautschukröhre streichen, es war also in der mit atmosphärischer Luft gefüllten Glashülse eingesperrt. Die Menge des entwickelten Gases betrug 6 Liter, der Durchmesser der Hülse 0,04 Mm., seine Länge 0,50 Mm., die Länge der Kautschukröhre 0,40, ihr Durchmesser ungefähr 0,015. Am Ende des Versuches wurde der Hahn der kurz vorher gefüllten Flasche geöffnet und die in der Hülse enthaltene Luft durch die Kohlensäure verdrängt und unter einer Glocke aufgefangen. Die Kohlensäure wurde durch kaustisches Kali absorbiert; 100 Th. des übrig gebliebenen Gases gaben bei der Analyse nur 17,64 Sauerstoff. Der Wasserstoff war also in die Hülse hineingedrungen.

Als an die Stelle der mit kohlensaurem Gase gefüllten Flasche ein Apparat zur Entwicklung dieses Gases angebracht wurde, der mit einem Chlorcalciumrohre verbunden war, konnte ich direct die Diffusion der beiden Gase abschätzen, welche einzeln in die Hülse und in die Kautschukröhre ausströmten. In dieser Absicht wurde die Kohlensäure in eine Glocke geleitet, welche eine concentrirte Auflösung von kaustischem Kali enthielt, welche dieselbe absorbierte und nur das Wasserstoffgas hindurchliess, und dieses ging dann durch die Kautschukröhre und wurde in einem warmes Wasser enthaltenden und vor dem

42 Payen, üb. d. fossile Mehl d. Chinesen.

Zutritte der Luft geschützten Gefässe aufgefangen, worin die geringsten Spuren von Kohlensäure entdeckt wurden.

IX. Es blieb mir nun noch übrig, ein Mittel zu entdecken, um wo möglich dieser Eigenschaft des Kautschuks, Gasarten hindurchzulassen, abzuhelpfen. Ich nahm die kleine Röhre von 0,25 Mm. Länge (II), deren Quecksilbersäule nach 24 Stunden um 2 Centimeter gefallen war, und stellte sie wieder zum Versuche her, nachdem ich die äussere Seite des Kautschuks zweimal mit Leinöl überstrichen hatte. Nach 24 Stunden sank das Quecksilber um 1 Cent.; als ich aber dann die Kautschukplatte 2 Stunden lang in heissem Leinöl hatte kochen lassen, wiederholte ich den Versuch, und diessmal war das Quecksilber nach Verlauf von 3 Tagen nur noch um 0,001 Mm. gefallen.

X. Endlich will ich noch einen Versuch anführen, bei welchem ich die Durchdringlichkeit des Kautschuks durch einen elektrischen Strom bestätigt habe. Durch eine Kautschukplatte, als dünnes Häutchen zu einem galvanoplastischen Apparate vorgerichtet, wurde eine ganz geringe Quantität schwefelsaures Kupferoxyd reducirt. Ein Galvanometer mit dickem Draht gab eine Abweichung von 4—5°, und bei einem mit dünnem Drahte von ungefähr 1500 Windungen betrug die Abweichung gegen 40°.

V.

Ueber das fossile Mehl der Chinesen.

Von

P A Y E N.

(*Compt. rend. T. XIII. p. 480.*)

Die gelehrten Vorurtheile, welche man in diesem Augenblicke gegen die grossen Streitfragen über die Ernährung der Thiere und Pflanzen gefasst hat, geben der im Namen Stanislas Julien von Arago in der letzten Sitzung der par. Acad. gemachten Mittheilung ein besonderes Interesse in Bezug des fossilen Mehles der Chinesen.

Da ich so glücklich war, theils von Stanislas Julien und von Dumas Proben dieser Substanz zu erhalten, so habe ich mich damit beschäftigt, sie einem aufmerksamen Studium