entfernen, doch möchte eine solche Verfeinerung selten nöthig seyn.

Bei dem eben beschriebenen Versuch würde theoretisch der Luftdruckstand $733'000$ der gesammten Capacität des Recipienten seyn und eine Depression von $73'00$ Zoll bewirken. Dieß Resultat muß nahe erreicht worden seyn. Wäre die Evacuation jedesmal bis 0,2 Zoll getrieben worden, würde, der Theorie nach, der Rückstand nur $337'5000$ betragen haben. Allein die experimentellen Resultate vertragen sich nicht mit so kleinen Größen.

Queen's College Belfast

7. Jan. 1852.

XII. Bemerkungen über einige Aequivalentzahlen; von R. Schneider

Im 57. Bande des Journals für practische Chemie, S. 58 und 59, findet sich unter der Ueberschrift: »*Berichtigung einiger Fehler in den von Berzelius berechneten Atomgewichtszahlen*« ein Nachweis über verschiedene Druck- und Rechnungsfehler, die in die letzte Ausgabe von Berzelius' Lehrbuch übergegangen und bis jetzt, zum Theil wenigstens, unbemerkt geblieben sind. — Es ist gewiß ebenso dankenswerth, derartige berichtigende Rechnungen auszuführen, wie es beklagenswerth seyn würde, wenn die Ergebnisse mühsamer und sorgfältiger Versuche bloßer Druck- und Rechnungsfehler halber nicht den ihnen wirklich zugehörigen Zahlenausdruck fänden, zumal wenn es sich um Werthe von der Bedeutung chemischer Aequivalente handelt. Nur muß man bei solchen Berichtigungsversuchen mit einiger Vorsicht und Sachkenntniß zu Werke gehen, — muß vor allen Dingen zwischen bloßen Druck- und wirklichen Rechnungs- oder Versuchsfehlern wohl zu unterscheiden wissen, wenn sonst die versuchte Berichtigung

nicht, wie es in dem vorliegenden Falle leider geschehen ist, in ihr Gegentheil umschlagen soll.

Es beziehen sich die von Hrn. Rücker (dem Verfasser des vorerwähnten Artikels) mitgetheilten Berichtigungen auf die Aequivalente des *Phosphors*, *Schwefels*, *Rhodiums*, *Osmiums*, *Wolframs* und *Vanadins*.

Was zunächst die der vier erstgenannten Elemente betrifft, so ist es allerdings ganz richtig, daß dieselben, unter Zugrundelegung der Berzelius'schen Versuchszahlen, die kleinen von Hrn. Rücker angegebenen Abänderungen erfahren müssen, und zwar muß das Aequivalent des Phosphors aus 392,04 in 391,72, das des Schwefels aus 200,75 in 200,80, das des Rhodiums aus 651,962 in 651,987, das des Osmiums endlich aus 1242,624 in 1243,638 umgeschrieben werden.

Was hingegen die Bemerkungen des Hrn. Rücker über das Aequivalent des *Wolframs* betrifft, so kann ich mich damit nicht völlig einverstanden erklären, muß vielmehr über die Art und Weise, wie hier zu berichtigen versucht worden ist, einige Bedenken aussprechen. Die betreffende Stelle heist nämlich wörtlich:

„Atomgewicht des Wolframs. (Berz. Lehrb. III, S. 1209)

Hr. Prof. Dr. Otto hat in seinem Lehrbuche der Chemie, II, 2, S. 950 schon bemerkt, daß die Zahl 1188,36 bei Berzelius Druckfehler ¹⁾ sey und 1183,36 heißen solle, denn:

$$\frac{1173,77 + 1192,94}{12} = 1183,35.$$

Die Mittelzahl aus 1150,78 (Schneider), 1173,77 und 1192,94 ist 1172,497, welche mit der aus dem ersten Versuche von Berzelius gefundenen Zahl (1173,77) beinahe übereinstimmt.“

Hiernach scheint es, als sey Hr. Rücker geneigt, die Zahl 1172,497 als das *berichtigte* Aequivalent des Wolframs anzunehmen. Es wird nicht schwer seyn, das Unhaltbare dieser Annahme darzuthun.

1) Auf diesen Druckfehler habe ich in meiner Abhandlung über das Wolfram-Aequivalent (1850) bereits aufmerksam gemacht.

Die von Berzelius bei der Bestimmung des Wolfram-Aequivalentes gefundenen Zahlen 1173,77 und 1192,94 sind Ergebnisse *je eines* Reductions- resp. Oxydationsversuches und es kann, da dieselben um 19 Ganze von einander abweichen, wohl weder auf die einzelne derselben noch auf die Mittelzahl (1183,35) aus beiden besonderes Gewicht gelegt werden.

Die von mir ¹⁾ für das Aequivalent des Wolframs aufgestellte Zahl 1150,78 ist das Mittel aus *acht Versuchen* (fünf Reductions- und drei Oxydationsversuchen), die unter sich eine genügende Uebereinstimmung zeigen.

Nach mir ist das Aequivalent des Wolframs noch einmal, durch v. Borch ²⁾, und zwar (als Mittel aus neun Versuchen) zu 1148,85 bestimmt worden. Die Schwankungen zwischen den von Borch gefundenen Werthen sind indeß beträchtlich größer als die zwischen den von mir erhaltenen; sie betragen bei ihm 1143,14—1153,42 = 10,28, bei mir 1146,06—1152,78 = 6,72. Ich habe also keinen Grund, die von ihm gefundene Zahl für richtiger zu halten als die meinige; doch kann jene gewiß als eine Bestätigung für diese angesehen werden.

Offenbar hat nun die Zahl 1150,78, eben weil sie die Mittelzahl aus einer *Versuchsreihe* ist, einen anderen Werth als die aus *einzelnen* Versuchen erhaltenen Zahlen (1173,77 und 1192,94) von Berzelius, zumal diese letzteren um 19 Ganze von einander abweichen; sie darf also auch nicht wohl auf eine gleiche Stufe der Stimmberechtigung mit diesen gestellt werden. Dennoch zieht Hr. Rücker die drei genannten (so ganz ungleichwerthigen) Zahlen zur Bildung eines Mittels heran und scheint geneigt, auf dieses letztere (1172,49) um so größeres Gewicht zu legen, als dasselbe mit der aus dem ersten Versuche von Berzelius gefundenen Zahl (1173,77) beinahe übereinstimmt. Diese Uebereinstimmung ist aber, wie man leicht sieht, rein zufällig und beweist durchaus Nichts bei einer Diffe-

1) Journal für pract. Chem. 50. 152.

2) Journal für pract. Chem. 54. 254.

renz von 42 *Ganzen*, wie sie zwischen den Zahlen stattfindet, denen Hr. Rücker den Zutritt zur Bildung einer Mittelzahl gestattet.

Es ist somit kein Grund vorhanden, in dem von mir aufgestellten Wolfram-Aequivalente eine wesentliche Aenderung eintreten zu lassen. Auf einen kleinen Fehler, den dasselbe wahrscheinlich einschließt, habe ich selbst in meiner früheren Arbeit aufmerksam gemacht; derselbe rührt daher, daß das Wolfram im pulverförmigen Zustande, wie es bei der Reduction der Wolframsäure durch Wasserstoffgas erhalten wird, ziemlich stark hygroskopisch ist, so daß es, ohne eine kleine Menge Wasser aufzunehmen, kaum zur Wägung gebracht werden kann. Es mußte natürlich dieser Umstand das Aequivalent in den Oxydationsversuchen — also auch im Mittel aus allen Versuchen — etwas zu hoch finden lassen und es muß dasselbe wohl um ein Geringes niedriger liegen, als meine Versuchsreihe es ergeben hat. Jedenfalls entfernt man sich sehr wenig von der Wahrheit, wenn man dasselbe anstatt zu 1150,78 in runder Zahl zu 1150 (oder zu 92 für $H=1$) annimmt, wie dies auch schon ziemlich allgemein geschehen ist.

Es bleibt endlich noch übrig, die auf das Aequivalent des *Vanadins* bezügliche Berichtigung einer kurzen Prüfung zu unterwerfen. Hr. Rücker hat hier einen (allerdings sehr groben) Druckfehler des Lehrbuches von Berzelius ohne Weiteres für einen Rechnungsfehler genommen und hat in dieser irrigen Voraussetzung ein neues Vanadin-Aequivalent berechnet, welches von dem bisher gültigen um nicht weniger als 200 *Ganze* abweicht. Die Zahl 655,7 (oder 52,45 für $H=1$) wäre nach Hrn. Rücker das neue Aequivalent des Vanadins.

Wie wenig Grund zu einer solchen Aenderung vorhanden ist, wird am Deutlichsten aus einer Vergleichung der folgenden Citate hervorgehen.

In Berzelius' Lehrbuch III. S. 1207 heißt es:

„100 Theile Vanadinsäure verloren beim Glühen in Was-

serstoffgas in vier Versuchen: 20,901, 20,916, 20,840 und 20,952 Theile. Die Mittelzahl ist: 20,927.“

In der Originalabhandlung von Berzelius (Pogg. Ann. Bd. XXII. S. 14 bis 17) heisst es hingegen:

»Ich habe folgende vier Versuche angestellt:

- a) 0,9805 Grm. Vanadinsäure, durch Wasserstoffgas reducirt, hinterliessen 0,811 Grm. Suboxyd.
- b) 0,5375 Grm. Vanadinsuboxyd, in Salpetersäure gelöst und die Lösung zur Trockne verdunstet, hinterliessen 0,6499 Grm. geschmolzene Vanadinsäure.
- c) 2,2585 Grm. Vanadinsäure hinterliessen bei der Reduction in Wasserstoffgas 1,869 Grm. Suboxyd.
- d) 1,4605 Grm. Vanadinsäure, ebenso behandelt, hinterliessen 1,2075 Grm. Suboxyd. Der Versuch geschah in einer Porcellanröhre in einem Windofen bei einer sehr heftigen Hitze.

»Berechnet man diese Resultate, um sie zu vergleichen, so findet man, dass 100 Theile Suboxyd verbunden waren:

in a mit 20,901 Theilen Sauerstoff

» b » 20,916 » »

» c » 20,840 ¹⁾ » »

» d » 20,952 » ».

Die Mittelzahl hieraus ist 20,927.“

Aus diesem Verhältnisse berechnet Berzelius nun ganz richtig die Zusammensetzung der Vanadinsäure zu:

74,0449 Th. Vanadin und

25,9551 » Sauerstoff

und endlich das Aequivalent des Vanadins zu 855,84.

Es ist also, abgesehen von dem im Vorstehenden nachgewiesenen Druckfehler des Lehrbuchs, Alles in der besten Ordnung und *durchaus kein Grund* vorhanden mit dem von Berzelius aufgestellten Vanadinäquivalente eine wesentliche Aenderung vorzunehmen. Bei genauer Berechnung findet man dasselbe übrigens, da nach den eben mitge-

1) Die Zahl 20,840 ist *nicht* » offenbar Druckfehler,« wie Hr. Rücker meint, sondern sie ist ganz richtig aus dem Resultate des Versuchs c berechnet.

theilten Versuchen von Berzelius 100 Theile Vanadinsäure (im Mittel) bestehen aus:

82,712 Theilen Suboxyd und

17,288   "   Sauerstoff,

nicht zu 855,84, sondern zu 856,87 (oder zu 68,55 für $H=1$).

XIII. *Ueber das Selenquecksilber vom Harz; von C. Rammelsberg.*

Reines Selenquecksilber ist zuerst von W. Tiemann auf einer verlassenen Grube bei Zorge am Harz schon vor langer Zeit entdeckt worden. Er hielt es für gediegenes Selen, Marx zeigte aber, daß es Quecksilber enthielt ¹⁾. Die übrigen bis jetzt bekannten beide Stoffe enthaltenden Mineralien enthielten entweder noch Schwefel, wie das von San Onofre in Mexiko, oder Blei und Kupfer, wie die übrigen Harzer Vorkommen.

Vor einiger Zeit erhielt ich von Hrn. Bergamtsassessor Roemer in Klausthal ein von ihm für Selenquecksilber gehaltenes Erz von der Grube Charlotte daselbst mit dem Wunsche, es einer Analyse zu unterwerfen, die denn auch Hrn. Römer's Vermuthung vollkommen bestätigt hat.

Es ist derb, feinkörnig, schwärzlichgrau, mit Quarz gemengt, und hier und da mit Rotheisenstein verwachsen.

Beim Erhitzen in einer offenen Röhre giebt es starken Selengeruch, und verflüchtigt sich bis auf einen Quarzrückstand, während ein braunrothes und weißes Sublimat so wie metallisches Quecksilber die Röhre bekleiden. Es löst sich nur in Königswasser auf, und die Lösung ist bei Anwendung reiner Substanz durchaus frei von Schwefelsäure.

1) Schweigger's Journ. Bd. 54, S. 223.