

nung davon ableiten wollten, daß immer etwas Luft oder Wasser zugegen sei, deren Sauerstoffgehalt eine Verbrennung und Lichtentwicklung möglich mache, arbeiteten sie Denjenigen in die Hände, welche aus jenen Versuchen einen Einwurf gegen das Lavoisier'sche System ableiteten. Die holländischen Chemiker Deimann, Paets van Troostwyk, Nieuwlandt, Bondt und Lauwerenburgh zeigten 1793, daß die Feuererscheinung auch bei der Verbindung von Schwefel mit Metallen in sauerstofffreien Gasen stattfindet. Berthollet zuerst unter den Antiphlogistikern gestand hierauf zu, daß eine Feuererscheinung bei der Bildung von Verbindungen auch ohne die Anwesenheit von Sauerstoff eintreten könne (vgl. Seite 168).

Wahrnehmung der Feuererscheinung bei der Bildung der Schwefelmeralle.

Phosphor (von $\varphi\omega\sigma\varphi\acute{o}\rho\omicron\varsigma$, Licht gebend, Lichtträger) hieß während des vorigen Jahrhunderts jeder Körper, welcher im Dunkeln, ohne angezündet zu sein, leuchtet. Das erste chemische Präparat, an welchem man diese Eigenschaft wahrnahm, war der schon im Anfange des 17. Jahrhunderts bekannte böhmische Leuchtstein (vergl. bei Baryterde), welcher auch bereits 1640 unter dem Namen Litheosphorus (aus litheosphorus, steinerner Lichtträger, zusammengezogen?) von dem Italiener Fortunius Licetus beschrieben wird. Gebräuchlicher wurde noch das Wort Phosphor unter den Chemikern, als der Deutsche Balduin 1674 den wasserfreien salpetersauren Kalk (vgl. da) als einen Lichtträger erkannte, und als phosphorum hermeticum bezeichnete.

Phosphor.
Früherer Begriff dieses Wortes.

Der letztere Name trug sich bald auf den jetzt ausschließlich als Phosphor bezeichneten Körper über, dessen chemische Erkenntniß wir jetzt genauer betrachten wollen, ohne zugleich die Geschichte aller sonst als Phosphor bezeichneten Substanzen schon hier zu geben, da sich dafür weiter unten bessere Gelegenheiten bieten werden.

Hinsichtlich des Antheils, welchen verschiedene Chemiker an der Entdeckung des Phosphors haben, herrscht insofern einige Ungewißheit, als sie selbst sich ihre Verdienste zu vindiciren suchten, aber von Gleichzeitigen Widersprüche erhoben wurden. Am vollständigsten verbreitet sich über die Entdeckung des Phosphors Kunkel in seinem *Laboratorium chymicum*. Diesem glückte es, Balduin's Phosphor — welchen der Letztere 1774 entdeckte, seine Bereitung aber vor Kunkel geheim hielt — nachzumachen.

Entdeckung des Phosphors.

Entdeckung des
Phosphors.

Er erzählt nun, einige Wochen nach der Entdeckung dieses Phosphors habe er (von Wittenberg) nach Hamburg reisen müssen, und ein Probestück von jenem Präparate mitgenommen. Bei Gelegenheit, daß er dieses in Hamburg vorgezeigt habe, sei ihm gesagt worden, ein verunglückter Kaufmann, der sich Doctor Brand nennen lasse, habe neulich eine ähnliche Substanz entdeckt, welche in der Dunkelheit fortwährend leuchte. Er habe darauf mit Brand Bekanntschaft gemacht, auch dessen Präparat gesehen, die Zubereitung desselben aber nicht erfahren können. Dies Alles habe er an einen Freund, Krafft in Dresden, gemeldet, welcher hierauf heimlich nach Hamburg gereist sei und von Brand das Geheimniß für 200 Thaler gekauft habe, unter der Bedingung, es nicht an Kunkel mitzutheilen. Kunkel sei nach Wittenberg zurückgekehrt, und da er auf nochmalige Bitten von Brand nichts über die Bereitung des Phosphors erfahren, so habe er diese selbst zu entdecken gesucht. Er gesteht zu, daß er bereits wußte, Brand habe ihn aus Urin dargestellt. Bald habe er auch die Bereitung gefunden. Jetzt kamen die ersten öffentlichen Nachrichten über den neuen Körper heraus; Kunkel's Freund, der Wittenbergische Professor Kirchmaier beschrieb ihn 1676 in einer Dissertation: *Noctiluca constans et per vices fulgurans, diutissime quaesita, nunc reperta*, und Kunkel selbst publicirte 1678 eine »öffentliche Zuschrift vom Phosphoro mirabili und dessen leuchtenden Wunderpilulen«.

Etwas anders berichtet den Hergang Leibniz, von welchem die *Miscellanea Berolinensia* von 1710 einen Aufsatz über die Entdeckung des Phosphors enthalten. In diesem finden sich einige nachweisbare Unrichtigkeiten, doch scheint Leibniz mit den in Rede stehenden Personen gut bekannt gewesen zu sein. Er sagt aus, Brand sei früher Soldat gewesen, und habe sich durch Heirath Vermögen erworben, dieses aber durch alchemistisches Laboriren verthan, obwohl er nicht nach dem eigentlichen Stein der Weisen gesucht, sondern nur nach Particularprocessen (um einzelne Metalle zu veredeln) gearbeitet habe. Den Phosphor habe er entdeckt, als er nach der Angabe Anderer aus Urin einen Liqueur habe darstellen wollen, welcher Silber zu Gold zeitigen solle. Die Bereitung des Präparats habe Brand in Hamburg an Krafft und an Kunkel offen gelehrt, dem Letztern sei aber das Verfahren nach seiner Rückkehr nicht sogleich geglückt, und als es ihm dann gelungen sei, habe er sich fälschlich für den Entdecker des Phosphors ausgegeben.

Diejenigen, welche zuerst von der Verfertigung des Phosphors Kenntniß hatten, verschwiegen dieselbe oder verkauften sie als ein Geheimniß. Der Phosphor selbst galt damals für eine der kostbareren und merkwürdigsten Substanzen, und die Besizer desselben präsentirten sich damit vor hohen Personen; so z. B. zeigte Kraft den Phosphor 1676 dem Kurfürsten von Brandenburg zu Berlin, und 1677 Karl II. von England zu London. Bei der letztern Gelegenheit wurde Boyle mit dem Phosphor bekannt, und zwar, wie er behauptet, ohne von Kraft über die Bereitung mehr erfahren zu können, als daß zu demselben etwas aus dem menschlichen Körper genommen werde. Boyle versichert, darauf hin selbstständig die Darstellung des Harnphosphors gesucht und gefunden zu haben. Er beschrieb die neue Substanz in seinen Schriften: *The Aërial Noctiluca etc.* (1680), *New Experiments and Observations made upon the icy Noctiluca* (1681) u. a. Eine Beschreibung seines Verfahrens, den Phosphor zu bereiten, deponirte er 1680 bei dem Secretariat der Royal society; sie wurde in den *Philosophical Transactions* für 1692 veröffentlicht. — Kraft selbst versicherte indeß später (wie Stahl, der mit ihm bekannt war, in seinen *Experimentis, observationibus, animadversionibus CCC etc.*, 1731, ausfragt), er habe seine Bereitungsmethode an Boyle offen mitgetheilt.

Entdeckung des Phosphors.

In der That bereitete Boyle den Phosphor gerade so, wie Kunkel (dessen Verfahren Homberg mit angesehen hatte und 1692 der Pariser Akademie bekannt machte), was zu dem Glauben Anlaß geben kann, daß beide wirklich nach derselben Vorschrift arbeiteten. Die Darstellung bestand in der Destillation von abgedampftem und mit Sand vermischem Harn bei sehr starkem Feuer. Ähnliche Methoden wurden schon um 1683 hin und wieder publicirt, denn außer Kunkel und Boyle kannten noch mehrere andere Personen das Geheimniß der Phosphorbereitung, da Kraft und Brand es bald für billigen Preis den Wißbegierigen mittheilten, und namentlich Letzterer es, wie Kunkel erzählt, zuletzt für 10 Thaler Jedem lehrte. Die Mittheilungen von beiden waren indeß in vielfacher Beziehung mangelhaft, und der Proceß gelang selbst Kunkel und Boyle nur unvollkommen und gab geringe Ausbeute. Kunkel selbst sagt in seiner letzten Schrift, dem *Laboratorium chymicum* (1716 gedruckt), er bereite den Phosphor seit einiger Zeit nicht mehr, weil er zu vielen Unglücksfällen Anlaß geben könne. — Ich halte es für unnöthig, hier alle Schriften jener

Darstellung des Phosphors.

Darstellung des
Phosphors.

Zeit anzuführen, welche über die Darstellung des Phosphors etwas enthalten; sehr wenigen Chemikern nur glückte es, ihn in erheblicher Quantität zu erhalten. Ein Deutscher, Gottfried Hantzsch, war der Einzige, welcher die Phosphorfabrikation zu London mit Vortheil betrieb; er hatte die Darstellung desselben von Boyle gelernt und versorgte allein die andern Chemiker mit der kostbaren Substanz. Nach Juncker's Angabe (1730) wurde damals die Unze Phosphor in England mit 10 $\frac{1}{2}$, in Amsterdam mit 16 Dukaten bezahlt. — 1737 bot ein Fremder der französischen Regierung das Geheimniß, Phosphor mit sicherem Erfolg zu bereiten, zum Kauf an; das Anerbieten wurde angenommen, der Proceß durch Hellot, Dufay, El. J. Geoffroy und Duhamel geprüft und durch den Erstern veröffentlicht; er bestand in der Destillation von abgedampftem Harn mit Sand und Kohle. Doch auch nach diesem Verfahren erhielt man nur geringe Ausbeute; einen ergiebigeren Weg lehrte zuerst Marggraf 1743, welcher den Zusatz von Hornblei und Kohle zu dem abgedampften Harn anempfahl. Die weiteren Verbesserungen in der Darstellung des Phosphors knüpfen sich an die gleich zu erwähnende Entdeckung der Phosphorsäure in den Knochen.

Vorkommen des
Phosphors.

Das Vorkommen von Phosphor wurde also zuerst in dem Urin bemerkt; daß er sich auch aus der Kohle des Senfs und der Kresse erhalten lasse, sagte der Deutsche B. Albinus bereits 1688 in seiner *Dissertatio de phosphoro liquido et solido*. Den Phosphorgehalt der Gewächse bestätigte Marggraf, welcher ihn 1743 aus Senf, Gartenkressensaamen, Weizen u. a. darstellte. Ob die Entdeckung, daß die Knochen phosphorsaurer Kalk enthalten, Gahn oder Scheele angehört, ist nicht ganz gewiß. Scheele erwähnte dieser Sache zuerst, indem er in seiner Arbeit über den Flußspath (1771) sagte, es sei vor Kurzem entdeckt worden, daß die in den Knochen und Hörnern enthaltene Erde mit Phosphorsäure gesättigt sei, ohne aber anzugeben, ob er dieses gefunden habe. Bergman schrieb in der Ausgabe von Scheffer's Vorlesungen, welche er 1775 besorgte, an einer Stelle diese Entdeckung Gahn zu, welcher sie 1769 gemacht habe, an einer andern Scheele. Der Letztere hat dieselbe nie selbst in Anspruch genommen, aber Freunde von ihm suchten sie ihm zu wahren und bezogen sich dabei auf Briefe von demselben, so daß er mit Wahrscheinlichkeit als der Entdecker der Phosphorsäure in den Knochen zu betrachten ist. — Im Mineralreiche wies die Phosphorsäure zuerst Gahn (1780) nach,

in der Verbindung mit Bleiorpd; Klaproth und Proust fanden sie bald darauf (1788) auch an Kalkerde gebunden.

Der Phosphor wurde längere Zeit von den anderen phosphorescirenden Substanzen durch ein auszeichnendes Beiwort unterschieden. Bei Kunzel heißt er Phosphorus mirabilis oder auch Lumen constans, bei Boyle Noctiluca consistens, gummosa, constans, aërea oder glacialis, bei anderen Chemikern um 1700 Phosphorus fulgurans oder igneus, auch pyropus, u. s. w. Im 18. Jahrhundert wird er meist nach den Entdeckern Brand'scher, Kunzel'scher, Krafft'scher oder Boyle'scher Phosphor genannt, bis zu 1730 etwa auch oft englischer, weil der meiste von England kam; von seiner Herkunft wurde er meist als Harnphosphor bezeichnet. Der Name Phosphor blieb dieser Substanz ausschließlich, als bei der Aufstellung der antiphlogistischen Nomenclatur die anderen Körper, welche diese Bezeichnung bisher mit ihm getheilt hatten, andere Benennungen erhielten. — Von der Erkenntniß der Eigenschaften des Phosphors will ich hier nur anführen, daß Boyle bereits seine Auflöslichkeit in Delen kannte, und daß Sage 1781 seine reducirende Kraft auf Metalllösungen entdeckte.

Benennung des Phosphors.

Die Ansichten über die Constitution des Phosphors waren sogleich der phlogistischen Theorie gemäß, da die Entdeckung des erstern Körpers der Aufstellung der letzteren nur um kurze Zeit voranging. Äußerungen, wie die Homberg's, welcher 1692 meinte, der Phosphor sei der fetteste (brennbarste) Theil des Urins, welcher an eine sehr entzündbare Erde concentrirt sei, wurden bald verlassen, und man erkannte an, der Phosphor bestehe aus Phlogiston und der Säure, welche bei seiner Verbrennung zurückbleibe. Daß dieser Rückstand der Verbrennung saure Eigenschaften habe, hatte schon Boyle (1681) erkannt. Keineswegs aber hielt man die Phosphorsäure sogleich für eine eigenthümliche, in ihrer Zusammensetzung ebenso einfache, wie etwa die Schwefelsäure. Stahl lehrte im Gegentheil, sie bestehe aus Phlogiston und Salzsäure; er stützte sich darauf, daß in dem Harn viel Kochsalz enthalten sei, und daß das letztere bei Berührung mit glühenden Kohlen der Flamme derselben eine Farbe mittheile, welche der des Phosphors ähnlich sei. So sicher sprach Stahl diese Ansicht aus, daß er in seinen Experimentis, observationibus, animadversionibus CCC etc. (1731) geradezu behauptete, es komme bei der Bereitung des Phosphors nur darauf an, die Salzsäure auf eine passende Art mit Phlo-

Ansichten über den Phosphor und die Phosphorsäure; Erkenntniß der letztern.

Ansichten über den
Phosphor und die
Phosphorsäure;
Erkenntnis der
letztern.

giston zu verbinden, und die künstliche Darstellung des Phosphors sei nicht schwerer, als die von ihm gelehrt (vergl. Seite 111) des Schwefels. — Fr. Hoffmann hielt in seinen *Observationum physico-chymicarum selectiorum* L. III (1722) die bei der Verbrennung des Phosphors zurückbleibende Säure für eine Zusammensetzung aus Vitriolsäure und Salzsäure, und fand einige Anhänger. Boerhave meinte in seinen *Elementis Chymiae* (1732), es bilde sich dabei nur Schwefelsäure oder ein dieser sehr ähnlicher Körper: *Phosphorus accensus relinquit oleum vitrioli, aut simillimum acedine et pondere liquorem*. Ueberhaupt, meinte Boerhave, sei der Phosphor dem Schwefel sehr verwandt. So sagte auch Hantzsch in einem 1733 vor der Royal society zu London gehaltenen Vortrage, es liege nur an der Behandlung, ob man aus Urin Phosphor oder Schwefel erhalte; nach Belieben könne man eins oder das andere daraus darstellen.

Die Ansicht, daß die Säure im Phosphor Schwefelsäure sei, wurde bald verlassen. Stahl's Meinung hingegen wurde angenommen, ohne daß man Beweise dafür beibringen konnte; Helot theilte sie, und meinte 1737, nachdem er die Verbrennung des Phosphors und die Bildung einer Säure besprochen hat: *par cette décomposition, on reconnoît que l'acide du sel commun s'est uni dans le phosphore à une matière grasse* (brennbare), ohne die gebildete Säure auch nur irgendwie geprüft zu haben. Erst Marggraf wagte es 1743, die Richtigkeit von Stahl's Ansicht zu bestreiten; er destillirte verschiedene salzsaure Salze mit brennbaren Substanzen, ohne Phosphor zu erhalten, und zweifelte deshalb, ob wirklich die Phosphorsäure phlogisirte Salzsäure sei, fügte aber doch hinzu, er wolle die Möglichkeit nicht ganz leugnen. — Marggraf bestimmte zuerst die Eigenschaften der Phosphorsäure genauer; er constatirte, daß die bei der Verbrennung des Phosphors sich bildende Säure mehr wiegt, als der angewandte Phosphor selbst wog, ohne indeß die Ursache dieser Erscheinung zu untersuchen; er zeigte, daß die Phosphorsäure durch Erhitzen mit brennbaren Substanzen stets wieder zu Phosphor wird, und sah darin einen Beweis, daß dieser aus Säure und Phlogiston bestehe.

Der Phosphor galt jetzt als aus einer eigenthümlichen Säure und Phlogiston zusammengesetzt, bis Lavoisier zeigte, daß der erstere ein Bestandtheil der Säure ist. Versuche über das Verbrennen des Phosphors waren es hauptsächlich, an welchen Lavoisier seine neue Theorie über die Verbrennung erläuterte. Schon 1772 bemerkte er, daß die bei der Ver-

brennung des Phosphors entstehende Säure mehr wiegt, als dieser, und daß diese Gewichtszunahme von Luftabsorption herrührt, und er bewies dieses noch vollständiger in seinen *Opuscules physiques et chimiques* (1774). Eine größere Arbeit über die Phosphorsäure publicirte er in den *Memoiren der Pariser Akademie* für 1777 und 1780; er betrachtete hier die Phosphorsäure als aus Phosphor und Sauerstoff zusammengesetzt, und untersuchte ihre Salze. In dem letztern Jahre lehrte er auch die Phosphorsäure durch Behandlung des Phosphors mit Salpetersäure darstellen, nachdem schon Scheele in seiner Abhandlung von Luft und Feuer (1777) dieser Entstehungsweise der Phosphorsäure gelegentlich erwähnt hatte. Von nun an wurde der Phosphor als ein chemisches Element anerkannt; die wenigen Hypothesen, welche über seine Mischung geäußert wurden — wie z. B. die von Girtanner (1800), daß er größtentheils aus Wasserstoff, mit einer kleinen Beimischung von Sauerstoff, bestehe, und die von H. Davy (1809), daß er Sauerstoff in seiner Mischung enthalten möge — brauche ich hier nicht weitläufiger zu besprechen, zumal da die letztere auf ganz analoge Beobachtungen hin aufgestellt und ebenso widerlegt wurde, wie oben (S. 311) über H. Davy's Hypothese in Betreff der Zusammensetzung des Schwefels angegeben wurde.

Ansichten über den Phosphor und die Phosphorsäure; Erkenntniß der letztern.

Hinsichtlich der verschiedenen Modificationen der Phosphorsäure will ich hier nur kurz angeben, wann die abweichenden Reactionen derselben entdeckt wurden. — Die Reaction der phosphorsauren Salze auf Silberlösung scheint zuerst Marggraf untersucht zu haben, welcher 1746 angab, man könne eine gelbe silberhaltige Farbe machen, indem man salpetersaures Silber mit schmelzbarem Urinsalz (phosphorsaurem Natronammoniak) niederschlage. Daß geglühetes phosphorsaures Natron Silberlösung nicht mehr gelb, sondern weiß präcipitirt, entdeckte Clark 1828, und er unterschied die in diesem Salz enthaltene Säure als Pyrophosphorsäure von der gewöhnlichen. Daß die so veränderte Säure auch nach ihrer Trennung von dem Natron und in andere Verbindungen gebracht ihre Eigenthümlichkeit beibehalte, zeigte Gay-Lussac 1829. Die übrigen Untersuchungen über die verschiedenen Modificationen der Phosphorsäure sind zu neu, als daß sie hier angeführt zu werden brauchen; das nur ist noch zu erwähnen, daß Berzelius und Engelhart bereits 1826 die Verschiedenheit in der Reaction auf Eiweißlösung entdeckten, welche frisch geglühete und längere Zeit in Wasser gelöste Phosphorsäure zeigen.

Entdeckung der an-
deren Oxydations-
stufen des Phos-
phors.

Darauf, daß sich der Phosphor in verschiedenen Verhältnissen mit Sauerstoff verbinden kann, machte Lavoisier bereits 1777 aufmerksam. Sage beschrieb damals die Eigenschaften der Säure, welche bei langsamer Verbrennung des Phosphors entsteht, und erhielt Resultate, die von den Beobachtungen Lavoisier's über die Phosphorsäure abwichen, was dieser durch die Annahme erklärte, bei der schnellen Verbrennung bilde sich eine andere Säure, als bei der langsamen. Diese beiden Säuren wurden damals als *acidum phosphori per deslagrationem* und *acidum phosphori per deliquium*, von 1787 an als *acide phosphorique* und *acide phosphoreux* unterschieden. Fourcroy und Bauquelin untersuchten 1797 die Verbindungen der letztern Säure, zu deren Darstellung durch langsame Verbrennung B. Pelletier*) 1785 eine bessere Vorrichtung angegeben hatte. Aus Phosphorchlorür mit Wasser stellte die eigentliche phosphorige Säure zuerst H. Davy 1812 dar. Es unterschied diese von der durch langsame Verbrennung des Phosphors bereiteten Dulong 1816, und trug den Namen *acide phosphoreux* auf die erstere über; die letztere, bisher mit diesem Namen bezeichnete, nannte er *acide phosphatique*, und zeigte, daß sie keine eigenthümliche Salze bildet, hielt sie aber doch für eine bestimmte chemische Verbindung, während sie H. Davy 1818 für ein Gemenge von phosphoriger und Phosphorsäure erklärte. Davy hatte 1812 geglaubt (und vertheidigte es noch 1818), die Phosphorsäure enthalte auf dieselbe Menge Phosphor noch einmal so viel Sauerstoff, als die phosphorige Säure, welcher Irrthum durch Berzelius und Dulong 1816 berichtigt wurde.

Die unterphosphorige Säure entdeckte Dulong 1816, das Phosphoroxyd Pelouze 1832.

Phosphorwasser-
stoffgas.

Das leichtentzündliche Phosphorwasserstoffgas entdeckte Gengembre 1783, indem er Phosphor mit Kalilauge erhitzte. Von den Antiphlogistikern wurde es sogleich als eine Verbindung von Phosphor mit Wasserstoff anerkannt, während Kirwan, welcher dieselbe Luftart 1784 selbstständig

*) Bertrand Pelletier, geboren zu Bayonne 1761, starb als Apotheker zu Paris 1797. Sein Sohn, Joseph Pelletier, war geboren zu Paris 1788; 1814 wurde er adjungirter Professor an der Ecole de pharmacie, deren Vice-director er später wurde; die Akademie der Wissenschaften nahm ihn 1840 als *associé libre* auf; er starb 1842.

entdeckte, sie in Uebereinstimmung mit seiner Ansicht über das Schwefelwasserstoffgas (vergl. Seite 319) als Phosphor, der nur durch Zutritt von Wärmestoff Luftgestalt angenommen habe, betrachtete. — Das schwer entzündliche Phosphorwasserstoffgas erhielt zuerst B. Pelletier 1790, bei dem Erhitzen von Säure, welche durch langsame Verbrennung des Phosphors dargestellt worden war. Das so bereitete Gas explodirte bei Mischung mit Sauerstoffgas und Stickoxydgas; in älteren Lehrbüchern der antiphlogistischen Chemie (dem von Girtanner z. B.) findet man auch diese Luft bereits als Phosphorwasserstoff angeführt, später wurde sie aber wenig beachtet, und H. Davy, welcher sie 1812 ebenso wie Pelletier darstellte und ihre Zusammensetzung untersuchte, wird deshalb gewöhnlich als ihr Entdecker genannt.

Phosphorwasserstoffgas.

Bei der Berichterstattung über die Phosphorsäure habe ich oben nur die Angaben über die reine Säure zusammengestellt; hier ist noch Einiges über das Phosphorglas nachzutragen, die kalkhaltige Säure, welche aus Knochenasche mit Bitriolöl dargestellt wird und zu einem luftbeständigen Glase geschmolzen werden kann. Diese unreine Phosphorsäure war schon vor der Entdeckung des Phosphors bekannt, wenigstens kann folgende Stelle aus Becher's *Physica subterranea* (1669) auf keinen andern Körper gehen. Ueber die verglasbare Erde sagt er hier: *Hoc est quod inferre volo, dari in vegetabilibus terram fusilem, quemadmodum in mineralibus. Quis vero credat, ut trinam hanc analogiam probem, in animalibus quoque talem dari. Terram inquam fusilem, vitrescibilem, imo omnium nobilissimam, adeo ut vel totus Sinensium vasorum apparatus (chinesisches Porzellan) cum ea comparari nequeat. Altiora terrae animalia mysteria insunt, quae hoc loco indiscriminatim publicare nefas esset et sacrilegium; sufficiat dixisse, magnam cum praefatis duabus terris (der vegetabilischen und mineralischen) in homine analogiam esse, imo complementum. O utinam ita consuetum foret et amicos haberem, qui ultimam istam opellam siccis et multis laboribus exhaustis ossibus meis aliquando praestarent, qui inquam ea in diaphanam illam, nullis saeculis corruptibilem substantiam redigerent, suavissimum sui generis colorem, non quidem vegetabilium virorem, tremuli tamen narcissuli ideam lacteam praesentantem; quod paucis quidem horis fieri posset. — — Hoc est quod concludere volo: homo vitrum est,*

Phosphorglas.

Phosphorglas.

in vitrum redigi potest, sicut et omnia animalia, diaphanum, omnium vitrorum nobilissimum, et sui generis colore tinctum. — Qua vero manipulatione praeparetur, non est propositi mei, propter varios abusus, hic propalare. Nachdem in Schweden die Zusammensetzung der Knochen ermittelt worden war, veröffentlichten Macquer und Poulletier de la Salle 1777 die Bereitung eines Glases aus Knochen, durch Schmelzen der mit Vitriolsäure daraus abgetriebenen Phosphorsäure, als eine neue Entdeckung. Proust zeigte 1781, daß diesem Glase immer noch phosphorsaurer Kalk beigemischt ist.

Phosphor. Natronammoniac u. phosphor. Natron.

An was die Phosphorsäure im Harn gebunden ist, war längere Zeit unbekannt. Homberg behauptete 1692, der Phosphor sei in den flüchtigen Theilen des Urins enthalten, welche aber im frischen Zustande durch gewisse andere Theile gebunden würden; man müsse zur Phosphorbereitung den Urin erst abdampfen und dann faulen lassen, und nicht umgekehrt, weil sonst bei der Fäulniß die phosphorhaltigen flüchtigen Theile frei würden. Erst Marggraf zeigte 1743, daß die Phosphorsäure des Harns in dem Salz enthalten ist, welches man aus demselben durch Abdampfen krystallisirt erhalten kann. Phosphorsaures Salz aus dem Harn ist vielleicht schon den Alten bekannt gewesen und von ihnen bei dem Löthen der Metalle angewandt worden. Unter Chrysocolla (von χρυσός, Gold, und κολλάω, verbinden, zusammenfügen), womit sie sehr verschiedenartige Stoffe bezeichneten, begriffen sie auch eine Substanz, welche zum Löthen der Metalle diene und aus Urin künstlich dargestellt werde. Geber spricht in seiner Schrift de investigatione magisterii von einem Salz, welches aus dem calcinirten Rückstande von abgedampftem Urin mit Wasser ausgezogen und krystallisirt werden soll, schwerlich also unverändertes Harnsalz war. Ganz dasselbe Verfahren, ein Salz aus dem Harn darzustellen, lehrte J. Hollandus im 15. Jahrhundert in seinem Tractat de spiritu urinae. Im folgenden Jahrhundert nannte Agricola außer anderen Zusätzen zum Probiren der Erze auf trockenem Wege auch ein sal ex urina decocta confectum. Von einem Salz aus dem Harn spricht später van Helmont in seiner Abhandlung de lithiasi (1644) und unterschied es von dem Kochsalz und dem flüchtigen Laugensalze. Marggraf bestimmte zuerst das aus dem abgedampften Urin krystallisirende Salz genauer; er zeigte, daß in ihm flüchtiges Alkali enthalten ist, welches in höherer Tempe-

natur weggeht; er irrte, indem er den Rückstand von dem erhitzten Salz nur für Säure hielt, an welche das Ammoniak gebunden gewesen sei. Daß darin noch Natron enthalten sei, entdeckte Proust 1775. — In dem 16. bis 18. Jahrhundert wurde das Salz aus dem Harn als sal urinae fixum von dem flüchtigen Urinsalz (kohlens. Ammoniak) unterschieden; es hieß auch sal urinae nativum oder fusile, auch sal microcosmicum, insofern es aus dem Menschen stammt, welcher der großen Welt oder dem Makrokosmos als ihr verkleinertes Abbild oder der Mikrokosmos entgegengesetzt wurde.

Das nach dem AuskrySTALLISIREN des ammoniakalischen Harnsalzes aus dem Urin anschießende phosphorsaure Natron nahm zuerst HELLÖT 1735 wahr, hielt es aber für etwas Gypsartiges; als eigenthümlich beschrieb es Haupt in seiner Dissertatio de sale mirabili perlato (1740); es wurde von jenem erstern Salze besonders nach seiner Eigenschaft unterschieden, daß es bei Glühen mit Kohle keinen Phosphor giebt, und längere Zeit als Perlsalz bezeichnet (seltener, nach MARGGRAF, als zweites schmelzbares Harnsalz). POTT hielt es in seiner Abhandlung von dem Urinsalz (1757) für eine Art Glaubersalz. Daß in ihm Natron enthalten sei, zeigte PROUST 1775, aber die Säure darin hielt er nicht für Phosphorsäure, sondern er erklärte 1781 den Körper, der sich durch Behandeln des Perlsalzes mit Säuren und Weingeist (sog. saures phosphorsaures Natron) daraus abscheiden lasse, für eine eigenthümliche Substanz, welche in dem ammoniakalischen Harnsalze mit Phosphorsäure, Natron und flüchtigem Alkali, in dem Perlsalze nur mit Natron verbunden sei. Diese vermeintlich eigenthümliche Substanz benannte BERGMAN als Perlsäure; KLAPROTH und SCHEELE zeigten 1785, daß sie saures phosphorsaures Natron sei. — Das gewöhnliche phosphorsaure Natron wurde durch Vereinigung seiner Bestandtheile häufiger dargestellt, nachdem es der Engländer PEARSON 1787 in den Arzneischatz eingeführt hatte.

Die Darstellung von Phosphormetallen versuchte zuerst MARGGRAF ^{Phosphormetalle.} (1740), indem er die Metalle fein zertheilt mit Phosphor erhitzte; doch erhielt er so nur die Verbindungen desselben mit Kupfer und Zink. Durch Erhitzen der Metalle mit Phosphorsäure und Kohle stellte W. PELLETIER (seit 1788) eine größere Zahl von Phosphormetallen dar. — Das Phosphorcalcium, mit phosphorsaurem Kalk gemengt, erhielt zuerst SMITHSON TENNANT 1791 bei seinen Versuchen über die Zerlegung der Kohlensäure,

wo er Phosphordämpfe auf glühenden kohlenfauren Kalk einwirken ließ; seine Bereitung und Eigenschaften beschrieb zuerst öffentlich Pearson 1792.

Selen.

Die Entdeckung des Selens ist hier nur kurz zu besprechen, da dieselbe fast in die neueste Zeit fällt. Berzelius entdeckte es 1817 in dem Schlamme, welcher sich bei der Fabrikation von Schwefelsäure zu Gripsholm absetzte; zu der Darstellung dieser Säure war Schwefel aus Fahluner Schwefelkies angewandt worden. Den neuen einfachen Körper nannte Berzelius Selen (*σελήνη*, der Mond), um die Aehnlichkeit seiner Eigenschaften mit denen des Tellurs, wofür jenes zuerst gehalten worden war, anzuzeigen. Mit der Entdeckung des Selens verband Berzelius das genaueste Studium seiner Verbindungen. Als die wichtigste Erweiterung dieser Untersuchungen ist hier nur der Entdeckung der in ihrer Zusammensetzung mit der Schwefelsäure correspondirenden Selensäure durch Mitscherlich (1827) zu erwähnen; bis dahin war die der schwefligen Säure entsprechende Drydationsstufe des Selens als Selensäure bezeichnet worden.