

Vortragsreihe zum Thema

Geschichte und Entwicklung der Thermodynamik

im Rahmen der Vorlesungen *Theoretische Hydrodynamik, Transporttheorie*

Gehalten an der Universität Graz
Bereich Theoretische Physik
im
Wintersemester 2007/2008
Sommersemester 2008

2. verbesserte und überarbeitete Ausgabe

vorgetragen von

Florian Wodlei und Regina Kleinhappel

Vorwort zur ersten Ausgabe

Im Rahmen dieser Vorträge wollen wir im speziellen die frühe Entwicklung der Thermodynamik betrachten und auf Begriffe wie die Phlogistonen oder etwa die Kalorische Theorie im speziellen eingehen.

Unter anderem wird auch eine axiomatische Theorie der Thermodynamik als direkte Fortsetzung der Linie KELVIN, CLAUSIUS und CARNOT, hergeleitet.

Wir wollen Herrn Helfried Biernat dafür danken, dass er uns unter anderem dazu inspiriert hat und auch die Möglichkeit gegeben hat diese Vortragsreihe stattfinden zu lassen.

Graz, am 10.1.2008

Florian Wodlei
Regina Kleinhappel

Vorwort zur zweiten Ausgabe

Die zweite Ausgabe stellt eine Verbesserung und Erweiterung des bisherigen Inhaltes dar. Die Erweiterungen betreffen hauptsächlich das Kapitel *Axiomatische Thermodynamik*.

Die Theorie von *Carnot* - der Carnot-Zyklus und die Carnot-Netze wurde erweitert sowie die Funktionen g und h detaillierter besprochen.

Es gibt auch Erweiterungen was den Anhang betrifft. Dort wurden auf Anregung von Helfried Biernat die wichtigsten Passagen des Artikels von Lavoisier von mir ins Deutsche übersetzt, damit diese Auszüge auch für Person lesbar sind, die der französischen Sprache nicht mächtig sind.

Graz, am 10.4.2008

Florian Wodlei

Inhaltsverzeichnis

1	Frühe Entwicklungen der Thermodynamik	8
1.1	Einleitung	8
1.2	Alchemie als Vorgänger der frühen Thermodynamik und Chemie	8
1.3	Theorie der Phlogistonen	9
1.4	Die Theorie von LAVOISIER	10
1.5	Die Hartnäckigkeit der Phlogistonlehre	10
1.6	Die Kalorische Theorie	11
1.6.1	Die Erfolge der Kalorischen Theorie	12
1.6.2	Das Ende der ursprünglichen Kalorischen Theorie	12
1.7	Bisherige Entwicklung im Kontext der heutigen Physik und Chemie	12
2	Weitere Entwicklung der Thermodynamik	13
2.1	Einleitung	13
2.2	Die Wurzeln der Thermodynamik und des Wärmetransports . . .	13
2.2.1	Frühe Theorien der Wärmeleitung	13
2.2.2	Thermometrie und Kalorische Theorie	13
2.3	CARNOT'sche Thermodynamik	15
2.4	Die Entstehung der klassischen Thermodynamik	15
2.5	Bisherige Entwicklung im Kontext der heutigen Thermodynamik	17
3	Axiomatische Thermodynamik	18
3.1	Einleitung	18
3.1.1	Wichtige Vorbemerkungen	18
3.2	Hitze und Temperaturskalen	19
3.3	Zustände eines Körpers	20
3.4	Grundlegende Funktionen der Kalorischen Theorie	20
3.5	Carnot-Zyklus und Carnot-Netze	21
3.6	Allgemeines Axiom von CARNOT	22
3.7	Einführen der Größen H_h und $E_{g,h}$	23
3.8	Bestimmung der Größen h und g	23
3.9	Beweis des ersten und zweiten Hauptsatzes	23
3.10	Bisherige Entwicklung im Kontext der heutigen Thermodynamik	24
A	Zeittafel der frühen Thermodynamik	26
B	Réflexions sur le Phlogistique	30
B.1	Übersetzung der wichtigsten Textpassagen ins Deutsche	65
C	Chemische Abhandlungen von der Luft und dem Feuer	70
C.1	Übersetzung in Lateinische Buchstaben	83

1 Frühe Entwicklungen der Thermodynamik

Theorie der Phlogistonen

1.1 Einleitung

Dieser Vortrag beschäftigt sich mit der Entstehung der Theorie der Verbrennung, die sowohl Ausgangspunkt für die Entstehung der Chemie wie wir sie heute kennen als auch der Ausgangspunkt der Entwicklung einer Theorie der Wärme ist.

1.2 Alchemie als Vorgänger der frühen Thermodynamik und Chemie

Bevor die Theorie der Phlogistonen entstanden ist, nahm man an, dass vier Elemente existieren: Erde, Luft, Feuer und Wasser. Im "Himmel" sollte das *fünfte Element*, die Quintessenz, der Ether sein. Diese Einteilung erkennt man auch an den Namensgebungen der damaligen Substanzen.

Die Alchemie baut auf der Existenz dieser vier Elemente auf. Da die Alchemie aber keine Vorhersagen über bestimmte Stoffreaktion treffen konnte, was aus heutiger Sicht eine Wissenschaft auszeichnet, wurde sie nicht als Wissenschaft anerkannt.

Die frühen Chemiker waren der Meinung, dass die Verbrennung die wichtigste Reaktion darstellt und daher war das Verständnis der Verbrennung die wichtigste Aufgabe der damaligen Chemie. Sie vertraten damals die bemerkenswerte Ansicht, dass Korrosion von Metallen eine Form der Verbrennung wäre. Eine andere schon damals bekannte Tatsache war es, dass auch die Atmung bei Tieren eine Verbrennung darstellt. Ein damals üblicher Test um die Luftqualität zu bestimmen, war es die Zeit zu messen wie lange eine Maus in einem geschlossenen Gefäß damit überleben konnte.

In einer sehr frühen Theorie nahm man an, dass Schwefel der Stoff war, der für die Verbrennung verantwortlich war. Dies lag unter anderem daran dass der Schwefel vollständig verbrennt. Daher wurde angenommen, dass jede brennbare Substanz Schwefel enthält.

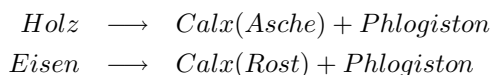
Wenn Holz verbrannte, wurde der Schwefel frei. Jedoch war die Verbrennung von reinem Schwefel unterschiedlich von der Verbrennung von Holz - rein Angesichts der Tatsache dass sie unterschiedlich rochen. [1]

1.3 Theorie der Phlogistonen

Zu Beginn des 18. Jhdts. schlug STAHL¹ anknüpfend an seinen Lehrer BECHER eine hypothetische Substanz vor, die er brennbare Erde² nannte und die jede brennbare Substanz enthalten sollte. STAHL erklärte die Verbrennung als chemischen Prozess bei dem die hypothetische Substanz, das sogenannte *Phlogiston* abgegeben wird. Der Begriff war in Anlehnung an das griechische Wort $\varphi\lambda\omicron\gamma\iota\sigma\tau\nu$ (=brennbar) gewählt.

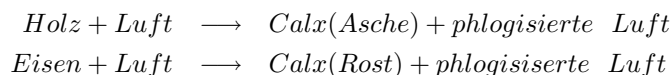
Für STAHL war Phlogiston eine nichtbrennbare Substanz, die jedoch in jeder brennbaren Substanz enthalten war. Je mehr Phlogiston ein Stoff enthält, desto brennbarer ist dieser. Sehr viel Phlogiston sollten also die leicht brennbaren Substanzen Schwefel, Phosphor und Kohlenstoff enthalten. [2]

Man stellt sich dies so vor³:

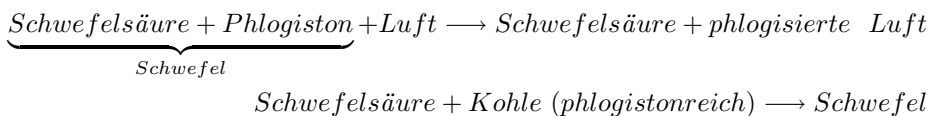


Holzasche ist viel leichter als Holz und Eisenrost schien auch leichter zu sein als Eisen (zur damaligen Zeit waren quantitative Methoden noch nicht bekannt, mit der man so etwas wie Gewicht einer Substanz messen hätte können). Man schrieb das fehlende Gewicht den Phlogiston zu (Gewicht kann hier nur als qualitative Eigenschaft einer Substanz aufgefasst werden, und nicht in den heute üblichen Sinne).

Wenn man Holz in einem geschlossenen Behälter verbrannte, verbrannte es nicht vollständig, wenn nicht genug Luft vorhanden war. Daraufhin nahm man an, dass eine gewisse Menge an Luft nur eine gewisse Menge an Phlogiston aufnehmen konnte, wodurch die vorigen Gleichungen modifiziert werden müssen [1]:



Die Frage welche Natur das Phlogiston hatte blieb unklar. STAHL selbst hielt das Phlogiston für eine Art von Erde, die für sich nicht darstellbar war. Die Phlogistonenhypothese hatte einen starken Einfluss und spielte eine wichtige Rolle in der Chemie. So wurden verschiedene Reaktionen, wie die Verkalkung der Metalle und die Erzeugung von Schwefelsäure zu Schwefel damit erklärt:



Im Kontext der Phlogistonenhypothese wurden alle Oxidationsvorgänge als Ausscheidung von Phlogiston und alle Reduktionsvorgänge als Aufnahme von Phlogiston interpretiert. Die Bedeutung der Phlogistonlehre lag vor allem daran, dass

¹Die Namen, die hier angeführt werden, sind im Anhang in einer Zeittafel mit geschichtlichen Informationen versehen

²dies stellt eine Verwendung der vier Elemente in Substanznamen dar

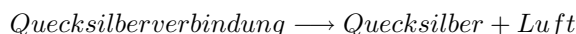
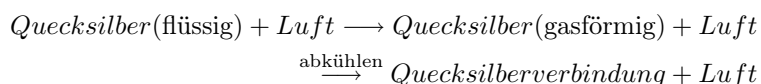
³ein Pfeil bedeutet in weiterer Folge immer Verbrennung

sich mit ihr erstmals die Vielfalt chemischer Vorgänge systematisieren und für chemische Vorgängen ein einheitliche Erklärungsgrundlage schaffen ließ.

1.4 Die Theorie von LAVOISIER

Es hatte noch eine geraume Zeit gedauert bis die Phlogistonenhypothese auf experimentellem Weg widerlegt werden konnte. Die Verfeinerung der chemischen Experimentiertechniken führte zunächst dazu, dass um 1770 nahezu gleichzeitig SCHEELE und PRIESTLEY den Sauerstoff entdeckten. Sowohl SCHEELE (siehe dazu [6]) als auch PRIESTLEY waren so sehr von der Phlogistonenhypothese überzeugt, dass sie gar nicht auf die Idee kamen, ihre Entdeckung des Sauerstoff für die Aufklärung der Verbrennungserscheinungen zu verwerten. Vielmehr bezeichnete PRIESTLEY noch ganz im Sinne der Phlogistonlehre den Sauerstoff als *dephlogisierte Luft*, analog bezeichnete SCHEELE Chlor als dephlogisierte Salzsäure (wohlgemerkt, dass Chlor wie Sauerstoff ein Gas ist (da man sonst einen Widerspruch der letzten Formel vermuten könnte)).

LAVOISIER blieb es vorbehalten, den Sauerstoff direkt mit dem Verbrennungsvorgang in Verbindung zu bringen und damit die moderne Verbrennungslehre zu begründen. In einem berühmten Experiment wies er 1775 nach, dass sich Stoffe bei Verbrennung direkt mit Sauerstoff verbinden. Er erhitzte Quecksilber tagelang in einem abgeschlossenen Luftraum, dessen Volumen er zuvor genau bestimmt hatte. Er stellte eine Volumensabnahme fest. Er sammelte die bei dem Versuch entstandene Substanz auf und zersetzte es wieder durch Erhitzen. Die Sauerstoffmenge die freigesetzt wurde entsprach nun genau der Luftmenge, die beim Experiment verschwunden war:



Darüber hinaus zeigt das Experiment, dass eine Reduktion auch ohne Zufuhr von Phlogiston möglich war, was der Phlogistonenhypothese völlig widersprach. Dies ermöglichte ihm im Jahre 1777 seine Hauptsätze der Verbrennungslehre zu formulieren.

LAVOISIER nannte den bei der Verbrennung wirksamen Luftanteil *Oxygenium*, aus dem griechischen *ὀξύς* (= scharf, spitz, sauer) und *-γενεῖν* (=erzeugen), was also soviel wie Säureerzeuger heißt, weil er annahm dieser Stoff sei in jeder Säure enthalten.

1.5 Die Hartnäckigkeit der Phlogistonlehre

Die Phlogistonlehre war im 18 Jhdt. vor allem deswegen so wichtig, weil sie die erste wissenschaftliche Hypothese der Chemie darstellt, abseits der bis dahin existierenden Alchemie.

Die Phlogistentheorie kam in Schwierigkeiten, als man anfang die Gewichtsverhältnisse bei chemischen Umsetzungen zu berücksichtigen. So ließ sich die

Tatsache, dass nach der Verflüchtigung des Phlogistons die Verbrennungsprodukte schwerer geworden sind nur durch die Zusatzannahme erklären, dass das Phlogiston *negatives* Gewicht besitzt.

Aus der damaligen Sicht erschien die Annahme vom negativen Gewicht des Phlogistons zunächst durchaus plausibel. Die Newtonsche Physik, die die richtige Theorie der Schwere lieferte, hatte sich noch nicht vollends durchgesetzt. Andererseits stand die überlieferte Bedeutung des Schwerebegriffs ganz im Zeichen der aristotelischen Lehre von der *natürlichen Bewegung* eines jeden Körpers. Demnach gab es nicht nur *schwere*, der Erde zugerichtete Körper, sondern auch *leichte* Körper wie Luft, Rauch usw., die von der Erde fortstreben. Die Zusatzhypothese der negativen Schwere des Phlogistons fügte sich in den Kontext der überlieferten Vorstellung des Schwerebegriffs insofern ein, als man annahm, das das Phlogiston noch viel leichter sei als die leichte Luft, was bei den Verbrennungsvorgängen wiederum zu der Vorstellung führen musste, dass die Verbrennungsprodukte schwerer werden.

Eine wichtige Stütze für die Phlogistonenhypothese schien die chemische Darstellung des Wasserstoffs zu sein, der als *brennbare Luft* von Boyle 1661 entdeckt wurde. CAVENDISH untersuchte 1782 diese brennbare Luft genauer und fand heraus, dass deren chemische Eigenschaften genau in das Bild des Phlogiston passte. Da der Wasserstoff leichter war als Luft, schien er auch die Eigenschaft der negativen Schwere zu erfüllen.⁴

Bis 1765 erklärte LAVOISIER selbst noch Verbrennungserscheinungen mit der Phlogistonenhypothese. Bis 1780 vertrat er die Auffassung einer möglichen Koexistenz der Theorien. Dann zeigte LAVOISIER schrittweise, dass man auf die Phlogistonenhypothese verzichten kann und Verbrennungen auf einfachere Weise erklären kann. Diese Entwicklung gipfelte 1783 in der Erklärung der chemischen Vorgänge bei den Metall-Säure-Reaktionen.[2]

1.6 Die Kalorische Theorie

Nachdem LAVOISIER also für die Verbrennung eine einfache Erklärung, nämlich die Verbindung eines Elements mit Sauerstoff, hatte, war die Rolle der Wärme⁵ noch nicht geklärt. In seinen Artikel *Réflexions sur le Phlogistique* aus dem Jahre 1777 zeigt er die Inkonsistenzen der Phlogistonenlehre auf und schlägt für die Theorie der Wärme, die sog. Kalorische Theorie, eine Hypothese vor. Er schlägt ein *fluide particulier* vor, also eine charakteristische Flüssigkeit, dessen Anhäufung der Grund für die Wärme und dessen Abwesenheit der Grund für die Kälte war. Er nannte diese Flüssigkeit *fluide igné* oder *matière de la chaleur et du feu*, also feurige Flüssigkeit oder Wärmesubstanz. Später nennt er es *calorique*[3],[4]. Diese Wärmesubstanz wird für jeden Körper als fix angenommen und fließt von einem wärmeren Körper in einen kälteren Körper.

Die Entwicklung der Kalorischen Theorie war auch durch Experimente von BLACK, in denen er die thermischen Eigenschaften von Materialien untersuchte, beeinflusst.

⁴bei konsistenter Verfolgung der phlogistonischen Theorie zeigt sich jedoch bei dem Element Wasser ein Widerspruch

⁵die Trennung der Begriffe Wärme und Hitze erfolgte mit LAVOISIER und BLACK

1.6.1 Die Erfolge der Kalorischen Theorie

Eine große Zahl von Experimenten konnten mit dieser Theorie erklärt werden. Unter anderem kann man verstehen warum eine Tasse Tee auskühlt, da Wärmesubstanz von dichten Ansammlungen der Wärmesubstanz (heißer Tee) zu weniger dichten Ansammlungen der Wärmesubstanz (der Rest des Zimmers) fließt. Man konnte die Abstrahlung der Wärme, die Zustandsänderung bei verschiedenen Temperaturen und die Gasgesetze herleiten.

CARNOT entwickelte seine Theorie über Wärmemaschinen auf der Grundlage der Kalorischen Theorie.

1.6.2 Das Ende der ursprünglichen Kalorischen Theorie

1798 publizierte RUMFORD in seinem Bericht *An Experimental Enquiry Concerning the Source of the Heat which is Excited by Friction* seine Untersuchungen über die Wärmeentwicklung beim Herstellen von Kanonenrohren. Er fand heraus, dass beim Bohren ständig Wärme abgegeben wird und nicht nach einer gewissen Zeit keinen Wärme mehr abgegeben werden kann, wie dies der Fall sein müsste, wenn die gesamte Wärmesubstanz, die das Kanonenrohr besaß, entwichen wäre.

Dies zeigte auf, dass die Wärmesubstanz keine materielle Substanz sein kann, obwohl man sich über die Ungenauigkeiten bei der Durchführung der Experimente unklar war.

1850 zeigte CLAUSIUS dass die Kalorische Theorie mit der weiteren Entwicklung der Thermodynamik kompatibel ist, wenn man die Konstanz der Wärme weglässt.[5]

1.7 Bisherige Entwicklung im Kontext der heutigen Physik und Chemie

Es zeigt sich, dass man mit unserem heutigen Wissen über Oxidation und Reduktion sagen kann, dass die Vertreter der Phlogistonenlehre schon sehr nahe daran waren die Theorie der Oxidation zu entdecken. Es ist des weiteren erstaunlich, dass die frühen Chemiker mit ihren für uns heute einfachen Hilfsmitteln in der Lage waren ein derartiges Wissen über chemische Reaktionen und Substanzen aufzubauen.

Mit LAVOISIER wurde die Theorie der Oxidation eingeführt, was die weitere Entwicklung der Chemie vorantrieb und zusammen mit BLACK die Aspekt der Wärme beleuchtet was schlussendlich zur Entwicklung der heutigen Thermodynamik führte.

Man kann also sagen dass die Theorie der Phlogistonen, oder der Verbrennung sowohl Ausgangspunkt der heutigen Chemie wie auch der heutigen Thermodynamik darstellt.

2 Weitere Entwicklung der Thermodynamik

Entstehung der heutigen Thermodynamik

2.1 Einleitung

Dieser Vortrag beschäftigt sich mit der Entstehung der heutigen Thermodynamik bezugnehmend auf die Theorien von CLAUSIUS, CARNOT und KELVIN.

2.2 Die Wurzeln der Thermodynamik und des Wärmetransports

2.2.1 Frühe Theorien der Wärmeleitung

In natürlichen Prozessen ist die Unterscheidung zwischen Wärmeleistung und Wärmestrahlung schwierig. LAMBERT war der erste, der versuchte dies mathematisch zu beschreiben. Er stellte eine Differentialgleichung für die Temperaturverteilung einer halbumendlich langen Stange auf, die an einem Ende beheizt wurde.

1808 schlug FOURIER eine Theorie für dreidimensionale isotrope Leiter vor, die er 1822 publizierte. Hierbei spielte die Zeit eine explizite Rolle. Die Temperatur wird hier als skalares Feld aufgefasst und man sprach daher von einer Feldtheorie.

1838 erweiterte DUHAMEL FOURIERs Theorie auf anisotrope Medien.

2.2.2 Thermometrie und Kalorische Theorie

Die Eigenschaften der Luft und anderer Gase wurde idealisiert durch das Gesetz, dass von TOWNELEY und POWER nach Experimenten von BOYLE und AMONTONS aufgestellt wurde, beschrieben. EULER schlug vor, dass jeder Körper eine thermische Zustandsgleichung der Art

$$p = \varpi(V, T) \tag{1}$$

zugeordnet werden sollte. Wobei V das Volumen, p der Druck und T die Temperatur sind. Experimente von BLACK und LAVOISIER zeigten den Unterschied zwischen Wärme und Temperatur und sie schlugen die Unterscheidung der Begriffe latente und spezifische Wärme vor⁶.

LAPLACE stellte zwischen 1816 und 1822 als erster eine mathematische Theorie der Wärmen basierend auf der Wechselwirkung zwischen Materieteilchen und

⁶siehe *Réflexion sur le phlogistique* im Anhang Seite 644-645

den sogenannten Kalorischen Teilchen auf. In seinen Worten ist die Wärmerate, die ein Körper aufnimmt, d.h die Erwärmung Q gegeben durch die folgende lineare Funktion:

$$Q = \Lambda_V(V, T)\dot{V} + K_V(V, T)\dot{T} \quad (2)$$

wobei Λ_V die latente Wärme pro Volumen und K_V die spezifische Wärme pro Volumen darstellen. Dies stellt die *Doktrin der Latenten und spezifischen Wärme* dar.

Der Nettobetrag der Wärme C im Intervall $[t_1, t_2]$ erhält man aus der Erwärmung:

$$C = \int_{t_1}^{t_2} Q dt \quad (3)$$

Das wichtige Konzept hier ist die latente Wärme - in Maxwells Worten:

Wer den Begriff der latenten Wärme oder die Idee der Wärme für sich nicht erfassen kann, wird die Ursprünge und frühen Jahre der Thermodynamik nie verstehen

Jeder der heute Physik oder Chemie studiert lernt zwar von der latenten Fusionswärme oder Verdampfungswärme, nie aber von der Funktion Λ_V . Für $\Lambda_V > 0$ und $T = \text{const.}$ folgt mit (2).

$$Q = \Lambda_V \dot{V} \quad (4)$$

$$\Rightarrow P = p\dot{V} = \frac{Q}{\Lambda_V} p \quad (5)$$

Wobei P die Leistung ist. D.h für Q positiv folgt, dass auch P positiv ist. Ein Körper, der sich bei isothermer Wärmeaufnahme ausdehnt leistet positive Arbeit.

Daraus folgt, dass die latente Wärme Λ_V verantwortlich dafür ist, dass eine Wärmemaschine funktioniert. Die Idee der latenten und spezifischen Wärme sind im Laufe der Geschichte in Vergessenheit geraten.

Es zeigte sich jedoch, dass sie eine zentrale Rolle in der rationalen Thermodynamik spielen. Die bisherigen Theorien führen zur Kalorischen Theorie. Bis 1876 war dies die fundamentale Theorie. In dieser Theorie haben alle Teile eines Körpers zu jeder Zeit dieselbe Temperatur. In diesem Sinne wird für homogenen Prozesse die Wärmeleitung ausgeschlossen.

Diese Theorie führt ϖ, Λ_V, K_V als die grundlegenden Funktionen eines Körpers ein. Die Theorie besagt, dass ein Körper bei einem Prozess Wärme gewinnt und Arbeit leistet. Und es zeigt sich, dass man durch die bisherigen Gleichungen die Arbeit und Wärme eines Prozesses unabhängig von der Leistung und der Wärmerate bestimmen kann, d.h die Zeit tritt nur mehr implizit auf⁷. Es ist falsch zu glauben, dass die klassische Thermodynamik den reversiblen Prozess eingeführt hat, jedoch hatten LAPLACE und LAVOISIER aus ihren Experimenten gefolgert, dass jeder Transport von Wärme reversibel sein muss. Theoretiker bis 1850 hatten dies als Naturgesetz angenommen.

Während die frühesten Autoren die Kalorische Theorie der Wärme als ein Theorie auffassten, die die totale Wärme eines Körpers als konstante Eigenschaft, wie

⁷Ausführlich werden die Theoretischen Konzepte dieses Kapitels in Kapitel 3 hergeleitet

den Druck oder die latente Wärme eines Körpers ansahen, war diese Annahmen nicht notwendig⁸.

LAPLACE war der erste der mathematisch einen adiabatischen Prozess definierte (folgt aus (2) für $Q=0$):

$$-\frac{\Lambda_V}{K_V} = \frac{dT}{dV} \quad (6)$$

Diese Differentialgleichung hat als Lösung die Adiabate mit welcher die Λ_V und K_V assoziierte sind. LAPLACE zeigte weiter, dass für das ideale Gas die Adiabaten ein konstantes Verhältnis zwischen den spezifischen Wärmen aufweist:

$$\frac{K_P}{K_V} = \text{const.} \quad (7)$$

Insbesondere zeigte er, dass das Verhältnis der spezifischen Wärmen äquivalent ist mit dem Verhältnis der spezifischen Kompressibilitäten:

$$\frac{K_P}{K_V} = \frac{\kappa_T}{\kappa_S} \quad (8)$$

2.3 CARNOT'sche Thermodynamik

Sein Buch *Réflexion sur la puissance motrice du feu sur les machines propres à développer cette puissance* handelt von reversiblen homogenen Prozessen idealer Gase und Dämpfe bei maximalen Dichten. CARNOT sah klar, dass die Effekte der Wärmemenge davon abhängen bei welcher Temperatur sie übertragen wird. Sein Hauptziel war die treibende Kraft der Wärme zu bestimmen und darum führte er den CARNOT Zyklus ein.

1834 führte CLAPEYRON die Funktion von CARNOT $\mu(T)$ ein:

$$\mu \Lambda_V = \frac{\partial \varpi}{\partial T} \quad (9)$$

μ ist für alle Körper gleich. Sie besitzt die treibende Kraft eines infinitesimalen CARNOT-Zyklus.

2.4 Die Entstehung der klassischen Thermodynamik

1850/54 haben CLAUSIUS, KELVIN und RANKINE die Carnot'sche Theorie modifiziert.

In CLAUSIUS erster Studie über die Thermodynamik benutzte er die Temperaturskala des idealen Gases und entwickelte seine Thermodynamik nur für das ideale Gas bzw. Dämpfe bei ihren maximalen Dichten. Er behielt CARNOTs Idee und verwarf die *ursprüngliche* Kalorische Theorie. Er nahm an, dass während eines CARNOT-Zyklus die Wärme und die Arbeit vollständig ineinander umgewandelt werden können. Seine Axiomatische Struktur war aber zu schwach um die Funktion von CARNOT zu finden.

HOLTZMANN sagte, dass ein ideales Gas während eines isothermen Prozesses Wärme in Arbeit umwandelt. HELMHOLTZ kombinierte die Ideen von HOLTZMANN und CARNOT und bestimmte μ :

$$\mu = \frac{J}{T} \quad (10)$$

⁸dies stellte CLAUSIUS 1850 fest, siehe Kapitel 1

Wobei J das mechanische Äquivalent der Wärmeeinheit eines isothermen Prozesses eines idealen Gases ist. Mit der Bestimmung von μ entdeckte und bewies CLAUSIUS die Existenz der inneren Energie.

In dieser Zeit entwickelte RANKINE eine allgemeine Thermodynamik auf der Basis seines Modells über Flüssigkeiten bestehend aus kleinen Wirbeln.

Er definierte die Temperatur eines Körpers als eine Art kinetische Energie der Bestandteile des Körpers. Er war derjenige, der bewies, dass Wärme und Arbeit während eines Zyklus vollständig ineinander umgewandelt werden können. Wenn man von seiner Wirbeltheorie absieht, kann man erkennen, dass der Gedanke der Entropie schon in seinem Geiste war.

KELVIN erweiterte 1851 die Theorie von CLAUSIUS auf allgemeinere Flüssigkeiten. Er verwarf die ideale Gastemperatur und nahm die Lufttemperatur von REGNAULT als Standard. Um μ bestimmen zu können schlug er vor mehrere Experimente durchzuführen. CLAUSIUS und KELVIN folgten REGNAULTs Interpretationen der Axiome der Thermodynamik als Einschränkung der Grundlegenden Funktionen ϖ, Λ_V, K_V .

Als Resultat der Theorie von CLAUSIUS, RANKINE und KELVIN folgten um 1854 die endgültigen Einschränkungen der grundlegenden Funktionen:

$$J\Lambda_V = T \frac{\partial \varpi}{\partial T} \quad (11)$$

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Lambda_V}{T} \right) = \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{K_V}{T} \right) \quad (12)$$

Heutzutage sollte man mehr Aufmerksamkeit auf die innere Energie richten, da sie eigentlich genauso konzeptionell wie die Entropie ist. Man spricht heute über die Energie als ob sie so alltäglich wäre wie etwa Tag und Nacht.

KELVIN hatte nie das Konzept der idealen Gastemperatur akzeptiert.

1848 hatte er auf der Basis von CARNOTS Arbeiten eine absolute Temperaturskala eingeführt, die unabhängig von der Wahl des Thermometers war⁹. KELVIN schlug vor die Thermodynamik auf zwei Axiome aufzubauen. Sein zweites lautete:

$$\int \frac{dC}{T} = 0 \quad (13)$$

Wobei hier T nur ein Proportionalitätsfaktor ist, der damit zu tun hat, dass die übertragenen Wärmemenge bei einer gewissen Temperatur erfolgt. So etwa wie

$$\frac{C}{T(\theta)} \quad (14)$$

1862 setzte CLAUSIUS diese Idee fort und schlug die Möglichkeit eines *irreversiblen* Zyklus vor und schrieb Gleichung (14) um auf

$$\int \frac{dC}{T} \leq 0 \quad (15)$$

Offensichtlich verlässt er hier die Theorie der Kalorimetrie, die nur reversible Prozesse zulässt. Er sah die Änderung der Entropie mit allen Prozessen, die

⁹Es ist dafür eine spezielle Art des thermometrischen Bezugskörpers notwendig da es sonst nicht möglich ist die CARNOTSche Funktion positiv anzunehmen.

ein Körper durchläuft, verbunden: offen, zyklisch, reversibel oder irreversibel. Er schlug aber keine quantitative Behandlung eines solchen Prozesses vor. Viele Generationen von Mathematikern sind daran gescheitert. Die Interpretation von dC , welche CLAUSIUS für reversible Prozesse annahm, war

$$dC = \Lambda_V dV + K_V dT \quad (16)$$

Um aber konkret einen irreversiblen Prozess zu beschreiben, darf man Q nicht mit (2) identifizieren.[7]

2.5 Bisherige Entwicklung im Kontext der heutigen Thermodynamik

Im Kontext der heutigen Thermodynamik zeigt sich die Wichtigkeit der Idee von LAVOISIER, mit der er die Kalorische Theorie begründete. Dies stellt ein Musterbeispiel dafür dar, dass der Drang für das Verständnis einer Größe, die wir heute Energie nennen, schon damals von äußerstem Interesse war. Es scheint wohl, dass das Verständnis der Energie eines der grundlegendsten Prinzipien der damaligen wie auch der heutigen Physik darstellt.

3 Axiomatische Thermodynamik

oder im Sinne von Truesdell *rationale* Thermodynamik

3.1 Einleitung

In diesem Kapitel werden wir uns ausführlich mit den physikalischen Erkenntnissen des zweiten Kapitels beschäftigen und versuchen diese axiomatisch aufzubauen.

3.1.1 Wichtige Vorbemerkungen

Die klassische Thermodynamik beruht auf zwei Beobachtungen:

1. Die Hitze¹⁰ eines Körpers
2. Der Wärmebeitrag eines Körpers, wenn sich die Hitze ändert.

In vielen Textbüchern ist die Klarheit dieser Aussagen nicht zu finden. Die elementare Thermodynamik kann man als Verfeinerung der Arbeiten von CARNOT, CLAUSIUS und KELVIN - wenn man ihre Differenzen beiseite lässt - betrachten.

Sie stellten die folgende Axiome und Postulate auf:

1. Die Hitze eines Körpers und die daraus resultierende Definition der Temperaturskala
2. Eigenschaften von Druck,
3. Hitze und Wärme im heutigen Sinne
4. Carnots Limitierung der Arbeit eines Körpers während er expandiert und kontrahiert und dabei bei unterschiedlichen Hitzen Wärme absorbiert und emittiert
5. Der Bereich der Thermodynamik muss groß genug sein um alle möglichen Hitzen zu messen, was zur Existenz einer absoluten Temperaturskala führt
6. Bei idealen Gasen ist die spezifische Wärme bei konstanten Volumen eine Funktion der Hitze alleine

¹⁰Hitze wird hier und in weiterer Folge als eine allgemeine Größe, die man u.a. als absolute Temperatur bezeichnen könnte, die jedoch unabhängig von der gewählten Temperaturskala ist, betrachtet

Die mathematischen Ausarbeitung der obigen Postulate resultiert in den folgenden drei Aussagen:

1. Es existiert eine absolute Temperaturskala (KELVIN)
2. Die Existenz der inneren Energie (führt zum 1. Hauptsatz) (CLAUSIUS)
3. Die Existenz der Entropie (führt zum 2. Hauptsatz) (CLAUSIUS)

In weiterer Folge wollen wir zeigen, dass sich diese drei Aussagen tatsächlich rein axiomatisch und mathematisch rigoros aus den oben genannten Axiomen herleiten lassen, wobei im Besonderen auf die Entstehung des ersten und zweiten Hauptsatzes und weniger auf die absolute Temperaturskala eingegangen wird.

3.2 Hitze und Temperaturskalen

AXIOM 1. (*Hitze*) Die Menge $\mathcal{H}$ aller Hitzen bildet eine eindimensionale geordnete C^1 -Manigfaltigkeit mit der Ordnungsoperation $\succ$.

D.h.

$$\begin{aligned}\mathcal{H} &= \{h_i\} \\ \succ &\text{ heißer als} \\ \succeq &\text{ nicht kälter als (inkludiert gleich heiß)}\end{aligned}$$

Eine Temperaturskala θ ist eine Abbildung derart

$$\theta : \mathcal{H}_o \rightarrow \mathbb{R}_o$$

$$\text{mit } \mathcal{H}_o \subset \mathcal{H}$$

$$\mathbb{R}_o \subset \mathbb{R}$$

Weiters impliziert die Relation zweier Hitzen eine Relation der entsprechenden Temperaturskalen:

$$h_1 \succeq h_2 \quad \Leftrightarrow \quad \theta(h_1) \geq \theta(h_2)$$

Wir nennen $\theta(h)$, die zu h zugeordnete Skala θ . Jedes $\mathcal{H}_o = \{h_1, h_2, \dots, h_r\}$ lässt beliebig viele Skalen θ zu.

Seien θ und θ^* zwei Skalen von $\mathcal{H}_o$

$$\begin{aligned}\theta_o &= \theta(h_o) \\ \theta_o^* &= \theta^*(h_o)\end{aligned}$$

$$\text{mit } h_o \in \mathcal{H}_o$$

Wir nehmen an, dass eine Transformation f existiert

$$f = \theta^* \circ \theta^{-1}$$

Da $\mathcal{H}$ eine geordnete C^1 -Manigfaltigkeit ist, folgt:

$$f' > 0$$

Üblich schreibt man

$$d\theta^* = f' d\theta$$

Traditionell werden die Werte einer Temperaturskala θ mit dem Volumen eines expansiven Körpers identifiziert, der *Thermometer* genannt wird.

3.3 Zustände eines Körpers

Ein typischer Körper $\mathcal{B}$ hat das Volumen V und die Hitze h zu jeder Zeit $t \in \mathcal{T} = [t_1, t_2]$. Wir bezeichnen mit $\theta_{\mathcal{B}}$ (oder kurz θ) die Temperatur des Körpers auf der Skala θ

$$\theta(h) = \theta_{\mathcal{B}} \equiv \theta$$

Die Menge aller Punkte (V, θ) , die den Körper zugänglich sind, wird der grundlegender Domain $\mathcal{D}$ (wir wollen hier nur lokale Prozesse betrachten und nehmen daher den Domain $\mathcal{D}$ als offen und einfach zusammenhängende Menge an).

Eine stückweise glatte Abbildung

$$\mathcal{P} : \mathcal{D} \rightarrow \mathcal{T}$$

wird *Prozess* genannt, den der Körper $\mathcal{B}$ verrichten kann. Die *Kurve*, die durch einen Prozess definiert ist, wird Pfad genannt.

Während ein Körper einen Prozess vollzieht, ist er einem Druck p und einer Erwärmung Q unterworfen. Während eines Prozesses leistet der Körper Arbeit und absorbiert bzw. emittiert Wärme

$$L = \int_{\mathcal{T}} p \dot{V} dt$$

$$C_{abs/em} = \int_{\mathcal{T}} Q dt$$

3.4 Grundlegende Funktionen der Kalorischen Theorie

Die physikalischen Eigenschaften eines Körpers $\mathcal{B}$ sind durch die drei grundlegenden Funktionen, die jeweils auf $\mathcal{D}$ definiert sind, gegeben

Funktion des Druckes	$p = \varpi(V, \theta)$
Latente Wärme pro Volumen	$\Lambda_V(V, \theta)$
spezifische Wärme pro Volumen	$K_V(V, \theta)$

AXIOM 2.

$$p = \varpi(V, \theta) \tag{17}$$

AXIOM 3.

$$Q = \Lambda_V \dot{V} + K_V \dot{\theta} \tag{18}$$

Wobei die Funktionen p, V, θ und Q jeweils auf $\mathcal{T}$ definiert sind mit Werten in $\mathbb{R}$. Und die Funktionen ϖ, Λ_V, K_V sind jeweils auf $\mathcal{D}$ definiert.

Weiters gilt

$$\frac{\partial \varpi}{\partial V} < 0 \quad K_V > 0 \tag{19}$$

ϖ und Λ_V sind skalare bezüglich einer Skalentransformation, nicht jedoch K_V

$$K_V^\theta = f' K_V^{\theta^*} \quad (20)$$

Aufgrund der Tatsache, dass $f' > 0$ wird Gleichung $(19)_2$ nicht verletzt.

Wichtig ist hier zu bemerken, dass die Grundlegenden Funktion invariant unter Teperaturskalentransformation sind.

Mit Hilfe der Axiome 2 und 3 lassen sich sowohl die Arbeit L als auch die Wärme Q auf Linienintegrale entlang der Kurve $\mathcal{C}$ innerhalb eines Domains $\mathcal{A} \subset \mathcal{D}$ umschreiben:

$$L(\mathcal{C}) = \iint_{\mathcal{A}} \frac{\partial \varpi}{\partial \theta} dV d\theta$$

$$C(\mathcal{C}) = \iint_{\mathcal{A}} \left(\frac{\partial \Lambda_V}{\partial \theta} - \frac{\partial K_V}{\partial V} \right) dV d\theta$$

Ein Prozess eines Körpers $\mathcal{B}$ ist isotherm, wenn $\theta = \text{const.}$. Die resutlierende Kurve wird *Isotherme* genannt. Weiters ist ein Prozess eines Körpers $\mathcal{B}$ adiabatish, wenn $Q = 0$. Die resutlierende Kurve wird *Adiabate* genannt. Des weiteren gilt für die Adiabate folgende Beziehung:

$$\frac{d\theta}{dV} = -\frac{\Lambda_V}{K_V} \quad (21)$$

3.5 Carnot-Zyklus und Carnot-Netze

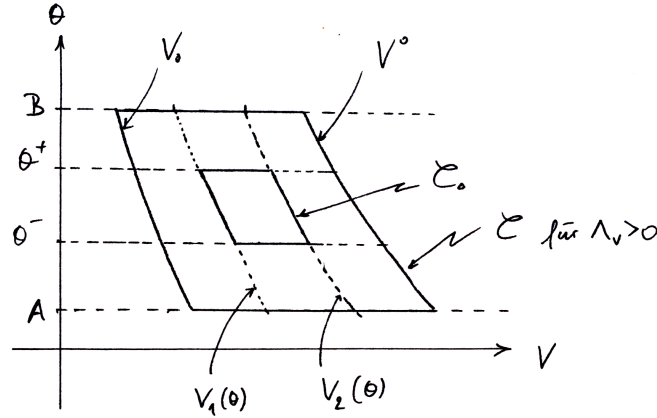


Abbildung 1: Carnot-Zyklus und Carnot-Netze

Ein Carnot-Prozess eines Körpers $\mathcal{B}$ ist definiert als einfacher zyklischer Prozess, bei dem der Körper Wärme bei einer Hitze h^- abgibt und Wärme bei einer Hitze von h^+ aufnimmt, wobei die Hitzen folgende Relation erfüllen:

$$h^+ \succ h^- \quad (22)$$

Der entsprechende Carnot Zyklus ist der Pfad auf $\mathcal{B}$ bestehend aus zwei Isothermen und zwei Adiabaten (siehe dazu Abb. 1).

Um die Begriffe einzuführen wählen wir einen allgemeinen Carnot-Zyklus $\mathcal{C}_o$. Dieser Carnot-Zyklus $\mathcal{C}_o$ setzt sich zusammen aus zwei Isothermen $\theta = B, \theta = A$ und zwei adiabaten V_o, V^o . Jedes Paar aus Isothermen und Adiabaten innerhalb dieses allgemeine Carnot-Zyklus $\mathcal{C}_o$ ist selbst wieder ein Carnot-Zyklus $\mathcal{C}$. Die Menge aller Carnot-Zyklen $\mathcal{C}$ wird als Carnot-Netz bezeichnet. Es seien hier zwei neue Funktionen h und g definiert

$$h_{V_1, V_2} = \int_{V_1}^{V_2} \Lambda_V(V, \theta) dV \equiv C_{abs} \quad (23)$$

$$g'_{V_1, V_2} = \int_{V_1}^{V_2} \frac{\partial \varpi}{\partial \theta} dV \equiv \frac{\partial L}{\partial \theta} \quad (24)$$

Diese Funktionen besitzen die folgenden Eigenschaften:

$$h_{V_1, V_2}(\theta^+) = C_{abs}(\mathcal{C}) > 0 \quad (25)$$

$$h_{V_1, V_2}(\theta^-) = C_{em}(\mathcal{C}) > 0 \quad (26)$$

$$g_{V_1, V_2}(\theta^+) - g_{V_1, V_2}(\theta^-) = L(\mathcal{C}) \quad (27)$$

Die physikalische Bedeutung von g ist bereits durch (27) gegeben, die physikalische Bedeutung von h ist die Folgende:

$$\frac{C_{em}(\mathcal{C})}{C_{abs}(\mathcal{C})} = \frac{h_{V_1, V_2}(\theta^-)}{h_{V_1, V_2}(\theta^+)} \quad (28)$$

Es wird sich später zeigen, dass es sinnvoll ist diese Funktionen unabhängig von einem Körper zu definieren. Um eine absolute Temperatur einzuführen hat KELVIN eine spezielle Wahl für h_{V_1, V_2} getroffen.

3.6 Allgemeines Axiom von CARNOT

CARNOT zeigte, dass die Arbeit, die aus der Wärme folgt unabhängig von der Wahl des Körpers ist.

AXIOM 4. Wenn ein CARNOT Zyklus $\mathcal{C}$ korrespondierend zu den Hitzen h^+ , h^- und der Wärme C_{abs} existiert, dann gilt

1. $L(\mathcal{C}) > 0$

2. $L(\mathcal{C})$ ist allein durch die Angaben von h^+ , h^- und C_{abs} bestimmt

CARNOTs allgemeines Axiom sagt uns, dass wir alle Größen des Prozesses unabhängig vom Körper machen sollen. D.h. also auch die Größen C_{abs} und L . Dies impliziert für die Funktionen f und g sowie für die grundlegenden Funktionen die endgültige Einschränkung:

$$\frac{g'}{h} \Lambda_V = \frac{\partial \varpi}{\partial \theta} \quad (29)$$

$$\frac{\partial}{\partial \theta} \left(\frac{\Lambda_V}{h} \right) = \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{K_V}{h} \right) \quad (30)$$

3.7 Einführen der Größen H_h und $E_{g,h}$

Es hat sich als nützlich erwiesen zwei neue Funktionen H_h und $E_{g,h}$ einzuführen, die folgenden Relationen erfüllen:

$$\Lambda_V = h \frac{\partial H_h}{\partial V} \quad K_V = h \frac{\partial H_h}{\partial \theta} \quad (31)$$

$$\frac{g}{h} \Lambda_V = \varpi + \frac{\partial E_{g,h}}{\partial V} \quad \frac{g}{h} K_V = \frac{\partial E_{g,h}}{\partial \theta} \quad (32)$$

Es zeigt sich, dass die neuen Funktionen H_h und $E_{g,h}$ in der Lage sind die grundlegenden Funktionen zu bestimmen.

3.8 Bestimmung der Größen h und g

Es zeigt sich, dass mit Hilfe des Axioms der absoluten Temperatur von KELVIN¹¹ und der Annahme, dass bei idealen Gasen die spezifische Wärme bei konstanten Volumen eine Funktion der Hitze alleine ist (dies entspricht Postulat 5 und 6 aus der Einleitung) die Funktionen g und h bestimmt werden können:

$$g' = JMT + const. \quad (33)$$

$$h = MT \quad (34)$$

wobei M eine Konstante darstellt.

3.9 Beweis des ersten und zweiten Hauptsatzes

Gleichung (29,30) führt dann dazu, dass die grundlegenden Einschränkungen folgende Gestalt bekommen:

$$J\Lambda_V = T \frac{\partial \varpi}{\partial T} \quad (35)$$

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Lambda_V}{T} \right) = \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{K_V}{T} \right) \quad (36)$$

Entropie und innere Energie . Für jeden Körper $\mathcal{B}$, der beschrieben wird durch einen Punkt eines einfach zusammenhängenden Bereich des Domains $\mathcal{D}$ und für den die Differentialgleichungen (31,32) gelten, existieren Funktionen H und E , Entropie und innere Energie genannt, die folgende Relation erfüllen:

$$\Lambda_V = T \frac{\partial H}{\partial V} \quad K_V = T \frac{\partial H}{\partial T} \quad (37)$$

$$J\Lambda_V = \varpi + \frac{\partial E}{\partial V} \quad JK_V = \frac{\partial E_{g,h}}{\partial T} \quad (38)$$

Unter Verwendung der Formel (18) folgt mit den obigen Relationen

$$Q = T\dot{H} \quad \dot{E} = JQ - \varpi\dot{V} \quad (39)$$

¹¹Details dazu sind in [7] Seite 95-101

oder in integraler Form

$$\Delta H = \int_{\mathcal{J}} \frac{Q}{T} dt \quad \Delta E = JC - L \quad (40)$$

und in einer etwas neueren Schreibweise kann man hier unter der Zusatzannahme der irreversiblen Prozesse den ersten und zweiten Hauptsatz der Thermodynamik identifizieren ($H = S$, $JC = \delta Q$ und $L = \delta W$):

$$\Delta S \geq \int_{\mathcal{J}} \frac{\delta Q}{T} \quad \Delta E = \delta Q - \delta A \quad (41)$$

wobei hier mit $\Delta f = f(t_2) - f(t_1)$ und mit δf die Änderung der Größe während eines zyklischen Prozesses ist.[7]

3.10 Bisherige Entwicklung im Kontext der heutigen Thermodynamik

Es zeigt sich hiermit, dass man rein anhand von 6 Axiomen die ganze heutige Thermodynamik begründen kann und dass dies praktisch schon im Jahre 1850 von CLAUSIUS, CARNOT, KELVIN und ähnlichen erfolgte.

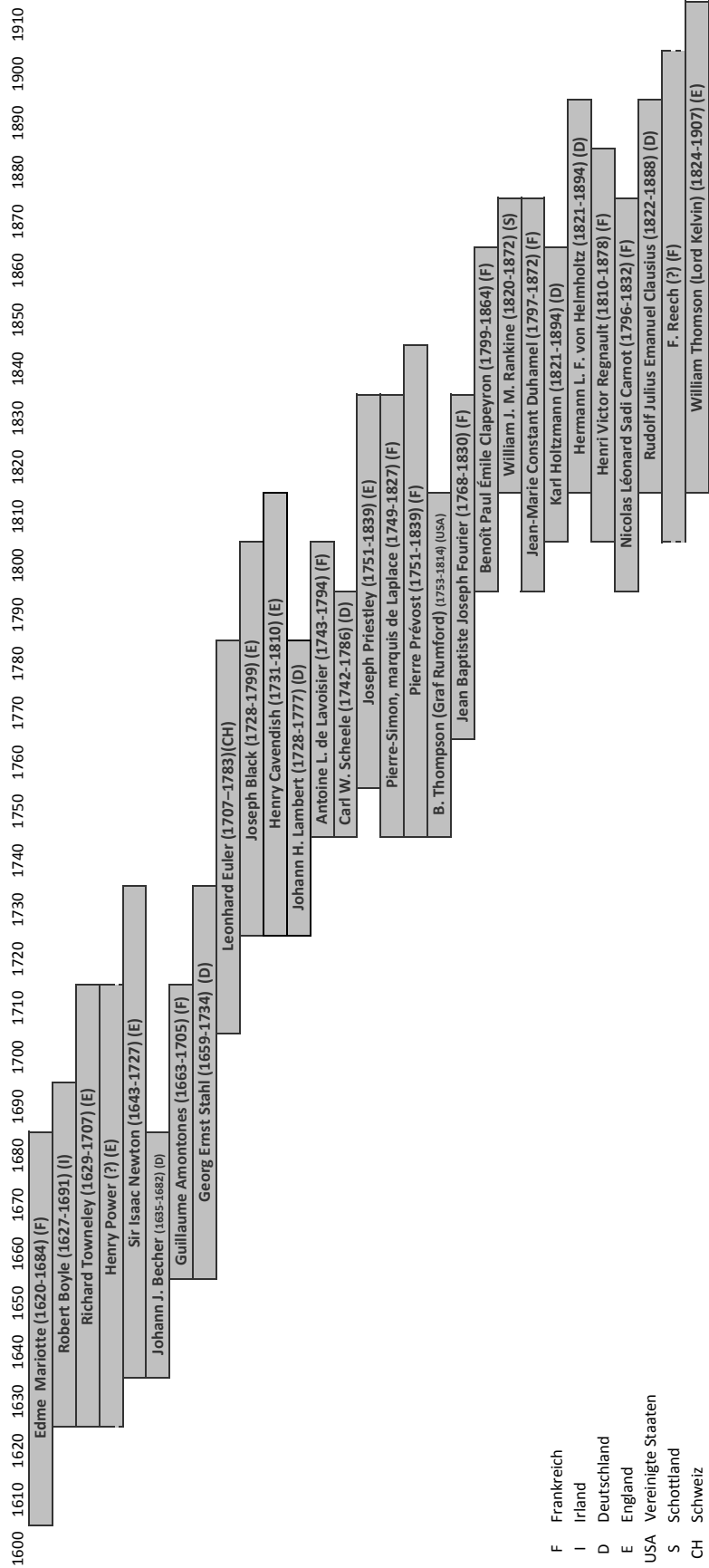
Ein durchaus herausragende Leistung für die damalige Zeit.

Es zeigt sich wieder einmal die Tatsache, dass der menschliche Drang die Dinge zu verstehen, die um einen herum passieren, der bei einigen Menschen stärker ausgeprägt ist als bei anderen, zu wissenschaftlichen Glanzleistungen führt.

A Zeittafel der frühen Thermodynamik

Auf der nächsten Seite befindet sich eine Zeittafel der frühen Thermodynamik
(*Daten von Wikipedia*)

Geschichte der frühen Thermodynamik



B Réflexions sur le Phlogistique

Im folgendem ist hier der Originalartikel von LAVOISIER angeführt, indem er über die Einführung einer neuen Hypothese, der sog. Wärmesubstanz, die er später Kalorie nennen wird, anspricht. (*der Artikel wurde von Les Œuvres de Lavoisier* ¹² übernommen).

¹²<http://histsciences.univ-paris1.fr/i-corpus/lavoisier>

RÉFLEXIONS SUR LE PHLOGISTIQUE,

POUR SERVIR DE SUITE À LA THÉORIE DE LA COMBUSTION ET DE LA CALCINATION,

PUBLIÉE EN 1777¹.

Dans la suite des mémoires que j'ai communiqués à l'Académie, j'ai passé en revue les principaux phénomènes de la chimie; j'ai insisté sur ceux qui accompagnent la combustion, la calcination des métaux, et, en général, toutes les opérations où il y a absorption et fixation d'air. J'ai déduit toutes les explications d'un principe simple, c'est que l'air pur, l'air vital, est composé d'un principe particulier qui lui est propre, qui en forme la base, et que j'ai nommé *principe oxygène*, combiné avec la matière du feu et de la chaleur. Ce principe une fois admis, les principales difficultés de la chimie ont paru s'évanouir et se dissiper, et tous les phénomènes se sont expliqués avec une étonnante simplicité.

Mais si tout s'explique en chimie d'une manière satisfaisante sans le secours du phlogistique, il est par cela seul infiniment probable que ce principe n'existe pas; que c'est un être hypothétique, une supposition gratuite; et, en effet, il est dans les principes d'une bonne logique de ne point multiplier les êtres sans nécessité. Peut-être aurais-je pu m'en tenir à ces preuves négatives, et me contenter d'avoir prouvé qu'on rend mieux compte des phénomènes sans phlogistique qu'avec le phlogistique; mais il est temps que je m'explique d'une manière plus précise et plus formelle sur une opinion que je regarde comme une erreur funeste à la chimie, et qui me paraît en avoir retardé

¹ Mémoires de l'Académie des sciences, année 1783, p. 505.

considérablement les progrès par la mauvaise manière de philosopher qu'elle y a introduite.

Je prie mes lecteurs, en commençant ce mémoire, de se dépouiller, autant qu'il sera possible, de tout préjugé; de ne voir dans les faits que ce qu'ils présentent, d'en bannir tout ce que le raisonnement y a supposé, de se transporter aux temps antérieurs à Stahl, et d'oublier pour un moment, s'il est possible, que sa théorie a existé.

A l'époque où Stahl a écrit, les principaux phénomènes de la combustion étaient encore ignorés. Il n'a connu de cette opération que ce qui frappe les sens, le dégagement de la chaleur et de la lumière. De ce que quelques corps brûlaient et s'enflammaient, il en a conclu qu'il existait en eux un principe inflammable, du feu fixé; mais, comme il était difficile de concilier la fixité qu'on observe dans quelques corps combustibles avec la mobilité, la subtilité qui paraît caractériser l'élément du feu, il a supposé qu'un principe terreux servait d'intermède pour unir le feu aux corps combustibles, et il a appelé *principe inflammable* ou *phlogistique* le résultat de cette combinaison. Telle est au moins la manière dont M. Macquer a présenté la doctrine de Stahl dans son Dictionnaire de chimie. Il est vrai que le chimiste allemand ne l'a pas toujours exposée dans ce degré de simplicité; qu'il a souvent regardé, avec le P. Becher, le phlogistique comme un élément purement terreux; mais j'ai pensé qu'il était inutile de le suivre dans les différentes opinions qu'il a successivement embrassées, et que je pourrais m'en tenir à la doctrine de Stahl, telle qu'elle a été conçue et présentée par M. Macquer. Si Stahl se fût borné à cette simple observation, son système ne lui aurait pas mérité sans doute la gloire de devenir un des patriarches de la chimie, et de faire une sorte de révolution dans la science. Rien n'était plus naturel, en effet, que de dire que les corps combustibles s'enflamment parce qu'ils contiennent un principe inflammable; mais on doit à Stahl deux découvertes importantes, indépendantes de tout système, de toute hypothèse, qui seront des vérités éternelles : premièrement, c'est que les métaux sont des corps combustibles, que la calcination est une véritable combustion, et qu'elle en

présente tous les phénomènes. Ce fait constant, que Stahl paraît avoir reconnu le premier, et qui est aujourd'hui généralement avoué de tout le monde, le mettait dans la nécessité d'admettre un principe inflammable dans les métaux; et, en effet, si la combustion est due au dégagement d'un principe inflammable qui était fixé dans les corps, de ce que les métaux sont combustibles, il s'ensuivait nécessairement que ces substances contiennent un principe inflammable.

La seconde découverte dont on est redevable à Stahl, et qui est plus importante encore, c'est que la propriété de brûler, d'être inflammable, peut se transmettre d'un corps à un autre: si l'on mêle, par exemple, du charbon, qui est combustible, avec de l'acide vitriolique qui ne l'est pas, l'acide vitriolique se convertit en soufre; il acquiert la propriété de brûler, tandis que le charbon la perd. Il en est de même des substances métalliques: elles perdent par la calcination leur qualité combustible; mais, si on les met en contact avec du charbon, et, en général, avec des corps qui aient la propriété de brûler, elles se revivifient, c'est-à-dire qu'elles reprennent, aux dépens de ces substances, la propriété d'être combustibles. Stahl a conclu de ces faits que le phlogistique, le principe inflammable, pouvait passer d'un corps dans un autre, et qu'il obéissait à de certaines lois, auxquelles on a donné depuis le nom d'affinité.

Suivant Stahl, le phlogistique, le principe inflammable, est un corps pesant; et, en effet, on ne peut pas se former une autre idée d'un principe terreux, ou au moins dans la composition duquel entre l'élément terreux; il a même essayé, dans son traité du soufre, d'en déterminer la pesanteur.

Cette théorie de Stahl sur la calcination des métaux et sur la combustion en général ne rendait pas compte d'un phénomène très-anciennement observé, vérifié par Boyle, et qui est devenu aujourd'hui une vérité incontestable, c'est que tous les corps combustibles augmentent de poids pendant le temps qu'ils brûlent et se calcinent; c'est ce qu'on observe surtout d'une manière frappante dans les métaux, dans le soufre, dans le phosphore, etc. Or, dans le système de Stahl, il s'échappe

des métaux, pendant qu'on les calcine, et des corps combustibles qui brûlent, du phlogistique qui est un principe pesant; ils doivent donc perdre une quantité de leur poids au lieu d'en acquérir.

Les chimistes qui ont écrit depuis Stahl, et qui ont adopté ses principes, se sont dissimulé, autant qu'ils ont pu, cette difficulté, et M. Macquer, dans la première édition de son Dictionnaire de chimie, n'a pas dit un mot, ni du fait, ni du moyen de l'expliquer. M. Baumé, dont la chimie a paru peu de temps après, a bien senti qu'une contradiction aussi formelle entre la théorie et les faits exigeait une réforme dans le système de Stahl, et il a eu le courage de l'entreprendre : il admet un principe inflammable, composé de la matière du feu combinée avec un principe terreux; il suppose que les êtres organisés, les végétaux et les animaux, ont été chargés par la nature de la combinaison de ces deux principes, et il prétend que tout le phlogistique existant dans le règne minéral doit son origine aux deux autres règnes. Jusque-là le système de M. Baumé se rapprochait beaucoup de celui de Stahl; mais un point dans lequel il s'en est écarté d'une manière plus formelle, c'est qu'il a supposé que le feu libre et l'élément terreux qui entrent dans la composition du phlogistique pouvaient se combiner dans une infinité de proportions, et qu'il existait par conséquent une infinité d'états intermédiaires entre le feu libre et le phlogistique proprement dit. Quoique cette extension donnée au système de Stahl rendît un grand nombre de faits plus faciles à expliquer, et qu'un principe susceptible de prendre ainsi une infinité de formes différentes, suivant le besoin, fût extrêmement commode pour les chimistes, cependant M. Baumé n'en a pas été plus heureux dans l'explication qu'il a donnée de l'augmentation de poids des chaux métalliques: il prétend, avec Stahl, que les métaux perdent leur phlogistique pendant leur calcination, mais que ce phlogistique est remplacé par le feu pur, ou, du moins, par du feu moins chargé d'élément terreux; et c'est à l'addition de ce feu presque libre qu'il attribue l'augmentation de poids des chaux métalliques.

M. Baumé, dans cette hypothèse, se trouve obligé de donner à l'élé-

ment du feu une pesanteur extrêmement grande; car il est des métaux, comme le fer, qui augmentent de plus d'un tiers de leur poids par la simple calcination à l'air libre; il faudrait donc que le fer pur eût occasionné, non-seulement toute cette augmentation, mais qu'il eût encore remplacé la perte de poids occasionnée par la volatilisation du phlogistique, qui, lui-même, est nécessairement pesant, puisqu'il est composé de deux éléments pesants; or cette supposition de la grande pesanteur du feu est contraire à tous les faits : cet élément, ce fluide subtil, obéit probablement, comme tous les autres, aux lois de l'attraction; mais sa pesanteur est si petite, qu'il n'est pas possible de la rendre sensible dans aucune expérience de physique.

J'ai rendu compte ailleurs des tentatives que j'ai faites à cet égard; j'ai prouvé que la quantité de matière du feu et de la chaleur qui se dégage de 92 grains de phosphore qui brûlent n'a point de pesanteur qu'on puisse apprécier, même avec les instruments les plus exacts. D'ailleurs, loin qu'il y ait du feu libre d'absorbé pendant la calcination des métaux, comme le suppose M. Baumé, il y en a, au contraire, une grande quantité qui passe de l'état fixe à l'état libre; cette quantité de feu qui se dégage est très-sensible, et susceptible même d'être mesurée lors de la calcination du fer et du zinc dans l'air vital.

Les expériences faites depuis peu en Angleterre, en France et en Suède, sur la chaleur, fournissent encore de nouvelles objections contre le système de M. Baumé : si réellement le feu libre, ou presque libre, avait la propriété de se combiner avec les substances métalliques, et de réduire leurs chaux à l'état métallique, les corps qui contiendraient le plus de feu libre, ou au moins dans un état très-voisin de celui de liberté, devraient être aussi les plus propres à en opérer la réduction. On sait aujourd'hui que les fluides en vapeurs, l'eau par exemple, est dans ce cas : cette substance ne se maintient dans un état aériforme, lorsqu'elle est exposée à une température supérieure à 80 degrés, que parce qu'elle est combinée avec une portion de matière du feu presque dans un état de liberté, qui lui communique de l'élasticité; l'eau en vapeurs, et surtout dans le voisinage de la température où elle rede-

vient eau, devrait donc revivifier les chaux métalliques, convertir le soufre en acide vitriolique ou sulfureux, le phosphore en acide phosphorique, communiquer à un grand nombre de corps la propriété de brûler, et être elle-même inflammable; cependant on n'observe rien de semblable, d'où il résulte que ce n'est point à la combinaison du feu libre ou presque libre avec les substances métalliques que sont dus les phénomènes de la revivification des métaux, de la formation du soufre et du phosphore. Enfin, dans l'opinion de M. Baumé, lorsqu'on calcine des métaux dans des vaisseaux de verre scellés hermétiquement, il devrait y avoir augmentation de poids; tandis qu'il est de fait que, si on pèse le vaisseau, avant et après la calcination, sans l'ouvrir, on ne trouve aucune différence de poids, même avec les balances les plus sensibles.

Pendant que M. Baumé s'occupait de la rédaction et de l'impression de sa chimie, une circonstance qui a lieu constamment dans toutes les réductions métalliques me conduisit à faire quelques recherches sur cet objet: je remarquai que, dans toutes ces opérations, il y avait une effervescence considérable au moment où le métal passait de l'état de chaux à l'état métallique; il était naturel d'en conclure qu'il se dégageait un gaz, et j'imaginai un appareil propre à le rassembler et à le recueillir. Dès le mois de novembre 1772, je déposai au secrétariat de l'Académie un écrit dans lequel je rendis compte de mes expériences: j'y faisais voir qu'il se dégageait du *minium*, pendant sa réduction, c'est-à-dire pendant son passage à l'état de plomb, une grande quantité d'un fluide élastique, tout semblable à celui qu'on retire de la craie, des terres calcaires, des alcalis fixes effervescents, des cuves de liqueurs en fermentation, etc. Je répétai plusieurs fois ces expériences en 1773, notamment en présence de plusieurs membres de l'Académie.

Je m'occupai, pendant l'été de la même année, d'expériences d'un ordre inverse, sur la calcination des métaux au verre ardent, dans des quantités déterminées d'air: j'observai que, dans ces opérations, à mesure que le métal se calcinait, le volume d'air diminuait, et que le poids dont le métal augmentait était fort exactement égal à celui de la quantité d'air qui avait disparu. Il était impossible de ne pas conclure de

ces faits que l'augmentation de poids des chaux métalliques était due à la fixation d'une portion d'air qui se combinait avec le métal, à mesure de sa calcination. Le détail de ces expériences a fait le sujet de plusieurs mémoires que j'ai lus à l'Académie pendant l'année 1773, et que j'ai rassemblés en un volume in-8°, sous le titre d'*Opuscules physiques et chimiques*, qui a paru dans le mois de décembre de cette même année.

Quelque démonstratives que fussent les expériences sur lesquelles je m'étais appuyé, on a commencé, suivant l'usage, par révoquer les faits en doute; ensuite, ceux qui cherchent à persuader au public que tout ce qui est nouveau n'est pas vrai, ou que tout ce qui est vrai n'est pas neuf, sont parvenus à trouver, dans un auteur très-ancien, le premier germe de cette découverte. Sans examiner ici l'authenticité de l'ouvrage dont on s'est empressé de donner, à cette époque, une nouvelle édition, j'ai vu avec quelque plaisir que le public impartial avait jugé qu'une assertion vague et jetée au hasard, qui n'était appuyée d'aucune expérience, qui était ignorée de tous les savants, n'empêchait pas que je ne pusse être regardé comme l'auteur de la découverte de la cause de l'augmentation de poids des chaux métalliques.

Non-seulement je démontrai alors que l'augmentation de poids était une des conditions de toute calcination métallique, mais je prouvai que cette même loi avait lieu dans les combustions; que le soufre, le phosphore, tous les corps combustibles en général, augmentaient de poids en brûlant, et que cette augmentation était due à la combinaison, à la fixation de l'air.

Ces nouveaux faits déconcertaient et le système de Stahl et celui de M. Baumé. M. Macquer le sentit; mais il crut en même temps qu'il n'était pas impossible de concilier les expériences modernes avec la doctrine du phlogistique. La théorie nouvelle qu'il imagina pour remplir cet objet se trouve savamment exposée dans la seconde édition de son Dictionnaire de chimie, au mot *Phlogistique*, à celui de *Calcination*, et dans un grand nombre d'articles. On est étonné d'y voir M. Macquer, tout en paraissant défendre la doctrine de Stahl, en conservant la dénomination de *phlogistique*, présenter une théorie toute nouvelle, et qui

n'est point celle de Stahl; au phlogistique, au principe inflammable, à ce principe pesant, composé de l'élément du feu et de l'élément terreux, il substitue la pure matière de la lumière; en sorte que M. Macquer a conservé le mot sans conserver la chose, et qu'en paraissant défendre la doctrine de Stahl, il y a porté une véritable atteinte. Mais, pour mieux faire sentir en quoi consiste ce nouveau système, qui n'est plus celui de Stahl, ni celui d'aucun autre chimiste ou physicien, et qui appartient exclusivement à M. Macquer, il est nécessaire que j'entre dans quelques détails.

M. Macquer conçoit que les métaux, le soufre, le charbon, le phosphore, tous les corps combustibles de la nature, contiennent une grande abondance de matière de la lumière dans un état de combinaison et de fixité, et c'est à cette matière ainsi combinée qu'il donne le nom de *phlogistique*. Il n'admet plus, en conséquence, l'élément terreux comme principe constitutif du phlogistique, ni dans une proportion fixe, comme l'avait annoncé Stahl, ni dans des proportions variables, comme l'avait prétendu M. Baumé. Suivant M. Macquer, le phlogistique ou la matière de la lumière, en s'unissant aux corps naturellement solides, ne les rend pas fluides, mais il diminue leur dureté et augmente toujours leur subtilité. Il en est de même de la fixité; les composés qui résultent de la combinaison du principe inflammable avec une substance fixe ont moins de fixité que n'en avait cette substance avant son union avec ce principe. Le phlogistique augmente, selon lui, la pesanteur absolue, souvent même la pesanteur spécifique des corps auxquels il s'unit, et il leur communique communément de l'opacité. Les substances qui, dans leur état naturel, n'ont ni odeur, ni couleur, acquièrent presque toujours l'une ou l'autre de ces qualités, souvent même toutes les deux, par leur union avec le principe inflammable.

Le phlogistique n'est susceptible, suivant M. Macquer, de se combiner ni avec l'air, ni avec l'eau; en général, il s'unit difficilement avec les substances fluides, légères et volatiles; il se combine, au contraire, avec les substances fixes, solides et pesantes, telles que les terres; enfin, il est identique dans tous les corps.

Jusque-là M. Macquer n'expliquait point encore la cause de l'augmentation de poids que les métaux acquièrent en se calcinant ; car, puisqu'il s'en sépare un principe pesant, ils devraient perdre de leur poids au lieu d'en acquérir. L'objection subsisterait même encore quand on admettrait que le phlogistique n'a pas de pesanteur sensible, car alors les métaux, pendant leur calcination, ne devraient ni augmenter, ni diminuer de pesanteur. Pour expliquer ce phénomène, M. Macquer admet, conformément à mes expériences, que l'air, ou plutôt la portion la plus pure de l'air, se combine avec les métaux pendant leur calcination, avec les substances combustibles pendant la combustion, et que les uns et les autres augmentent de poids en proportion de l'air absorbé ; mais il pense qu'à mesure que cette union s'opère, la matière de la lumière qui était unie au corps se sépare ; de sorte que, dans ce système, toute calcination, toute combustion est une combinaison d'air, et en même temps une précipitation, une séparation de phlogistique, ou, ce qui est la même chose, de matière de la lumière.

M. Macquer se trouve obligé, en outre, de rejeter l'élément du feu, et de supposer qu'il n'existe pas de matière propre de la chaleur ; que la chaleur consiste dans un mouvement très-rapide imprimé aux molécules élémentaires des corps ; et, comme la lumière est la plus subtile de toutes les matières, il la regarde comme plus susceptible qu'aucune autre de prendre le mouvement qui constitue la chaleur.

Tel est à peu près le tableau que présente M. Macquer, dans son Dictionnaire de chimie, de la théorie de Stahl, ou plutôt de celle qu'il y a substituée. Il est certain qu'un grand nombre d'objections qui étaient complètement insolubles dans l'hypothèse de Stahl s'expliquent d'une manière naturelle et simple, avec les modifications qui y ont été apportées par M. Macquer : telle est, comme on vient de le voir, l'augmentation de poids des chaux métalliques, et la sorte de combustion qu'elles éprouvent par la calcination ; telle est aussi la propriété qu'ont quelques chaux métalliques de se revivifier sans addition de phlogistique, ni sans être mises en contact avec des corps qui en contiennent,

comme celles d'or, d'argent et de mercure. La matière de la chaleur et de la lumière ayant la propriété de pénétrer, de passer à travers les vaisseaux, il suffit, pour revivifier ces chaux, de les exposer à un certain degré de chaleur et de les garantir du contact de l'air. M. Macquer n'explique pas d'une manière moins heureuse ce qui se passe dans la formation du gaz nitreux; ce gaz, comme l'on sait, se dégage de la dissolution du fer, du cuivre, du mercure, etc. dans l'acide nitreux. M. Macquer suppose que, dans ces opérations, l'air vital qui entre dans la composition de l'acide nitreux se combine avec le métal, qu'il en dégage le phlogistique, lequel se combine avec une portion d'acide nitreux, dépouillé d'air vital, pour former l'air nitreux; et que, lorsque ensuite on combine ensemble de l'air vital et de l'air nitreux, il se reforme de l'acide nitreux, et le phlogistique, qui devient libre, s'échappe à travers les pores des vaisseaux.

Le système de Stahl, admis sans modification, et tel qu'il a été adopté par M. Priestley, ne pouvait satisfaire à l'explication des phénomènes de cette expérience; car, puisque, dans ce système, le phlogistique est un corps incapable de pénétrer à travers les vaisseaux, il devait se retrouver dans les vases où s'était faite la combinaison; et, en effet, M. Priestley avait prétendu qu'il restait un résidu d'air phlogistique; mais le fait est que, quand l'air nitreux et l'air vital qu'on emploie sont purs, les deux airs s'absorbent en entier et se convertissent en acide nitreux, sans reste, et poids pour poids; il faut donc ou renoncer au phlogistique dans l'explication de cette expérience, ou bien dire, avec M. Macquer, qu'il passe à travers les vaisseaux.

Mais, si le nouveau système imaginé par M. Macquer pour concilier la doctrine de Stahl avec les découvertes modernes satisfait à un assez grand nombre de phénomènes, il est un nombre tout aussi grand de circonstances dans lesquelles il est absolument en défaut. M. Macquer admet d'abord, avec toute l'école de Stahl, que le phlogistique est un corps pesant; cependant tous les phénomènes de la nature, le consentement unanime de tous les physiciens, nombre d'expériences décisives, ne permettent pas de supposer à la lumière une pesanteur

susceptible d'être appréciée, ni même aperçue, dans les expériences chimiques.

Mais, quand on accorderait encore à M. Macquer cette supposition, quand on admettrait, contre toute apparence, contre l'évidence des faits, que la lumière peut se combiner et s'accumuler dans les corps au point de devenir une partie constituante de leur poids, il resterait encore bien des phénomènes que son système ne peut expliquer. Si le phlogistique était la pure matière de la lumière, toutes les chaux métalliques devraient se revivifier au verre ardent, comme elles se revivifient par le contact du charbon. Cependant toutes les substances métalliques, à l'exception de l'or, de l'argent et du mercure, se calcinent au verre ardent; leurs chaux, loin d'y reprendre l'état métallique, s'y fondent en des espèces de verres, tandis que ces mêmes chaux reprennent subitement leur état métallique dès qu'on les met au contact du charbon à un degré de chaleur convenable. La matière qui existe dans le charbon n'est donc pas la même que celle qui constitue les rayons solaires; le phlogistique n'est donc pas la pure matière de la lumière.

M. Macquer a cru échapper à cette objection en disant que la revivification des métaux ne peut avoir lieu tant qu'ils ont le contact de l'air, par la raison qu'ils se recalcinent à mesure qu'ils se revivifient, et que c'est par cette raison que les chaux métalliques se vitrifient au verre ardent sans passer à l'état métallique. Mais cette réponse de M. Macquer peut se détruire par une expérience décisive : c'est que les chaux métalliques ne se revivifient pas à l'aide des rayons solaires, lors même qu'on les y expose sous des cloches remplies de mofette atmosphérique; cependant il n'y a pas de principe qui puisse recalciner les métaux à mesure qu'ils se revivifient; ils sont dans des circonstances toutes semblables à celles qui ont lieu dans les vaisseaux fermés; et, puisqu'ils y demeurent constamment dans l'état de chaux, il faut en conclure que les rayons solaires, la matière de la lumière, n'agissent pas de la même manière que le charbon, et que, par conséquent, le phlogistique n'est pas la pure matière de la lumière.

Ces objections contre le système de M. Macquer ont été plus ou moins senties par les chimistes, et c'est sans doute par cette raison qu'il n'a été complètement adopté par aucun d'eux. Il s'est établi un grand nombre de doctrines particulières, dans lesquelles on n'a conservé que le nom de phlogistique; chacun a attaché à ce mot une idée vague, que personne n'a rigoureusement définie, et on a réuni, sans s'en apercevoir, dans le même être, des propriétés inconciliables et contradictoires. Quelques exemples rendront ceci plus sensible.

Lorsqu'on brûle du charbon très-pur dans l'air vital, la totalité du charbon disparaît et l'air vital se convertit en air fixe. Si l'opération s'est faite dans un vaisseau fermé, exactement pesé, avant et après la combustion, on n'éprouve ni augmentation, ni diminution de poids; mais l'air de l'intérieur du vaisseau dans lequel s'est opérée la combustion, au lieu de peser $0^{\text{grain}}, 47317$ le pouce cube, pèse $0^{\text{grain}}, 695$, et l'augmentation de pesanteur absolue qu'a éprouvée cet air se trouve exactement égale au poids du charbon qui a été employé.

Si on demande au plus grand nombre des chimistes, partisans de la doctrine de Stahl, l'explication de ce qui se passe dans cette expérience, ils seront forcés de reconnaître : 1° qu'il se dégage de la matière de la chaleur et de la lumière, laquelle s'échappe à travers les vaisseaux et se dissipe; or, comme le poids des vaisseaux dans lesquels on opère n'augmente ni ne diminue, ils sont obligés de convenir que la matière de la chaleur et de la lumière n'a pas de pesanteur sensible. Ils seront forcés, en second lieu, de reconnaître qu'il se forme, pendant la combustion, un acide particulier, l'air fixe; or, comme le poids de cet acide est égal au poids réuni de l'air vital et du charbon, il en résulte évidemment qu'indépendamment de tout système, il existe dans le charbon une matière pesante qui ne peut pas s'échapper à travers les vaisseaux de verre, et qui, par conséquent, n'est pas la matière de la chaleur et de la lumière. On voit donc que, dans la combustion du charbon, les disciples de Stahl donnent le nom de *phlogistique* à deux matières très-différentes : à la matière non pesante qui s'échappe à travers les pores des vaisseaux, et à la matière pesante qui s'unit avec

l'air vital pour former l'air fixe. Voilà donc deux substances bien distinctes que confondent les disciples de Stahl : un phlogistique non pesant et un phlogistique pesant; l'un qui est la matière de la chaleur, l'autre qui ne l'est pas; et c'est en empruntant les propriétés tantôt de l'une, tantôt de l'autre de ces substances, qu'ils parviennent à tout expliquer.

Les disciples de Stahl admettent également, sans s'en apercevoir, deux espèces de phlogistique dans les réductions métalliques : celle des chaux d'or, d'argent ou de mercure, s'opère, comme l'on sait, par la simple chaleur et sans addition; on a, d'une part, le métal revivifié, de l'autre, l'air vital qui lui était combiné, et le poids réuni de l'air et du métal est égal à celui qu'avait la chaux avant la réduction. On ne peut expliquer ces sortes de réductions dans le système de Stahl qu'en disant, avec M. Macquer, que la matière de la lumière, qui se dégage des charbons ardents qui brûlent dans le fourneau, se tamise à travers les pores des vaisseaux, et se combine avec le métal; et, puisque, dans cette expérience, le poids de l'air qu'on obtient et celui du métal ne surpassent pas le poids de la chaux métallique, il est clair que, s'il s'est combiné du phlogistique au métal, ce phlogistique ne pèse pas.

Dans la réduction, au contraire, des autres métaux, on est obligé d'ajouter une substance charbonneuse quelconque; on obtient alors de l'air fixe et le métal réduit; mais le produit total se trouve augmenté de tout le poids du charbon qui a été employé. Voilà donc encore ici un phlogistique matériel et pesant, et les disciples de Stahl qui sont encore obligés de donner le nom de *phlogistique* à deux corps très-différents : à la matière de la lumière ou à l'élément du feu, qui ne pèse pas, et à la matière charbonneuse, qui pèse.

La réduction des chaux métalliques fournit encore contre eux un argument embarrassant : la substance qui est combinée avec le métal pour constituer la chaux métallique est, comme on ne peut pas en douter, l'air vital, le principe oxygène; cependant ce principe se dégage dans l'état d'air fixe quand on a ajouté du charbon. Le phlogistique du charbon s'est donc uni à l'air vital pour le constituer air fixe? et, en

effet, on retrouve dans l'air fixe le poids de l'air vital et du charbon qui ont été employés. Mais, si tout le poids du charbon est entré dans la composition de l'air fixe, il ne s'en est donc pas uni au métal, ou au moins ce qui s'est uni au métal n'a pas de pesanteur. Il faudrait donc admettre ici un phlogistique qui pèse, et qui, combiné avec l'air vital, constitue l'air fixe, et un phlogistique qui ne pèse pas, et qui, combiné avec la chaux, lui donne les propriétés métalliques; d'où il résulte encore que les disciples de Stahl donnent le même nom à deux substances différentes. Indépendamment de ces difficultés, qui sont communes aux différentes modifications qui ont été apportées à la doctrine du phlogistique, le système de M. Macquer en présente une qui lui est particulière. Si, comme il le prétend, le phlogistique n'est autre chose que la pure matière de la chaleur et de la lumière, il en résulte que les métaux, dans leur état métallique, doivent contenir beaucoup plus de matière de la chaleur que les chaux métalliques; et cependant les expériences de M. Crawford, celles de M. Wilke, celles de M. de Laplace et les miennes, prouvent le contraire. Ainsi, de deux choses l'une, ou le phlogistique n'est point, comme l'avance M. Macquer, la pure matière de la chaleur et de la lumière, ou les métaux contiennent moins de phlogistique que les chaux de ces mêmes métaux. Or ces deux conséquences, dont il est cependant nécessaire d'admettre l'une ou l'autre, sont également destructives du système de M. Macquer et de la doctrine du phlogistique en général.

Les partisans de la doctrine de Stahl sont perpétuellement dans de semblables embarras. Si on leur demande ce qui se passe lorsque l'on calcine du mercure dans l'air vital, les physiciens anglais répondent qu'à mesure que le phlogistique se dégage du métal, il se combine avec l'air dans lequel on opère, et qu'il le change en air fixe ou en air phlogistiqué; mais cette assertion est encore absolument contraire aux faits. Lorsque l'on opère sur de l'air vital absolument pur, on peut l'absorber jusqu'à la dernière goutte, et, si l'on interrompt l'opération avant que l'absorption ait été complète, la portion d'air vital qui reste n'est nullement altérée; elle ne contient exactement que la même quantité d'air

méphitique qui était contenue originairement dans la totalité de l'air qu'on a employé. Le phlogistique, dans cette expérience, ne s'est donc pas combiné avec l'air, comme le prétendent les physiciens anglais, et alors il faut admettre, avec M. Macquer, qu'il s'est échappé, sous la forme du feu libre, de la matière de la lumière, à travers les pores des vaisseaux. Mais, si le phlogistique peut ainsi passer librement à travers les pores des vaisseaux, si, lors de la calcination des métaux dans l'air vital, il a la propriété de pénétrer le verre, s'il a cette même propriété dans la revivification des chaux d'or, d'argent et de mercure, pourquoi n'en jouit-il pas à l'égard des autres chaux métalliques? Ainsi les partisans de la doctrine de Stahl, après avoir été forcés de dire que le phlogistique tantôt pèse, tantôt ne pèse pas, sont encore obligés de convenir que, même dans son état de liberté, tantôt il pénètre à travers les pores des vaisseaux les plus compacts, tantôt qu'il n'y pénètre pas, toutes qualités incompatibles dans un même être, et qui prouvent de plus en plus qu'on a donné le même nom à des choses fort différentes.

On peut faire un raisonnement semblable sur la formation et la destruction de l'air nitreux. Cet air, suivant les partisans de la doctrine de Stahl, résulte de la combinaison de l'acide nitreux et du phlogistique; mais ils ne s'aperçoivent pas qu'ils sont encore obligés d'accorder au phlogistique deux qualités incompatibles.

Lorsque l'on combine ensemble, dans des proportions convenables, de l'air nitreux et de l'air vital, dans leur plus grand état de pureté, les deux airs se pénètrent et s'absorbent réciproquement; ils perdent leur état aériforme et se convertissent en entier en un liquide qui est l'acide nitreux. Les partisans de l'opinion de Stahl sont obligés de convenir que, dans cette expérience, il y a dégagement de phlogistique; mais, comme on n'obtient que de l'acide nitreux, qu'il ne reste rien dans les vaisseaux après la combinaison, ils sont forcés d'admettre que le phlogistique a passé à travers les pores des vaisseaux et s'est échappé; le phlogistique dont il est ici question est donc le phlogistique de M. Macquer, la matière de la lumière; mais alors, en combinant l'acide

nitreux avec la matière de la lumière pure, en le faisant simplement chauffer, on devrait former de l'air nitreux, tandis qu'il faut, au contraire, que le corps qui contient le phlogistique soit immédiatement en contact avec l'acide nitreux; on se trouve donc forcé, en soutenant cette hypothèse, d'admettre, pour la formation de l'air nitreux, un phlogistique qui ne passe pas à travers les vaisseaux; et, pour la composition de l'acide nitreux, un phlogistique qui passe à travers les vaisseaux.

La doctrine du phlogistique est également en contradiction avec elle-même dans le plus grand nombre des explications chimiques; on nous enseigne que le phlogistique est le principe des couleurs, et cependant c'est en proportion que les chaux métalliques en sont privées davantage qu'elles deviennent plus colorées : la chaux de plomb est d'abord grise, à mesure qu'elle perd son phlogistique elle devient jaune et rouge; la chaux de fer est d'abord jaune, elle passe ensuite au rouge et au brun; la chaux de mercure est rouge, celles de cuivre sont vertes et bleues, etc. Si donc le phlogistique est le principe des couleurs, ces chaux contiennent du phlogistique; les chaux métalliques ne sont donc pas des métaux privés de phlogistique.

Il est vrai que plusieurs substances métalliques, telles que l'antimoine, l'étain et quelques autres, donnent des chaux parfaitement blanches; mais ce n'est pas le plus grand nombre, et l'exception se trouve ici plus habituellement la règle même. J'observerai d'ailleurs que les partisans de la doctrine de Stahl n'ont pas des idées justes sur ce qu'on doit entendre par un corps sans couleur; le blanc, loin d'être l'absence de toute couleur, comme ils le supposent, en est, au contraire, la réunion; si donc le phlogistique est le principe des couleurs, il faut admettre que toutes les chaux métalliques contiennent du phlogistique, puisque quelques-unes réunissent toutes les couleurs, et que d'autres en présentent de particulières. Les mêmes difficultés nous suivent, si nous passons des substances métalliques aux substances végétales et animales; du papier, du linge qu'on brûle, laissent échapper du phlogistique dans le système de Stahl, et en grande abondance, puisque ce

sont à peu près les corps les plus combustibles que nous connaissons; l'un et l'autre, en brûlant, se convertissent en substance charbonneuse noire; si donc la couleur noire est le caractère de la présence du phlogistique, si la couleur blanche est le caractère de son absence, les partisans de la doctrine de Stahl ne peuvent se dispenser de convenir que le papier brûlé contient plus de phlogistique que le papier blanc, ce qui est contraire à l'évidence des faits, puisque la majeure partie de la matière du feu s'étant échappée par la combustion, il doit en rester d'autant moins dans le résidu.

Il en est à peu près de même de la causticité : le phlogistique, dans le système de Stahl, est le principe du goût et de la causticité; les métaux, qui sont abondamment pourvus de phlogistique, devraient donc être éminemment caustiques, et cependant la plupart sont même dépourvus de goût; les chaux métalliques, au contraire, qui sont privées de phlogistique, devraient être dans un état terreux, insolubles dans l'eau et sans aucun goût; et cependant, par un effet tout contraire, la calcination des métaux les rapproche de l'état salin, leur donne de la solubilité dans l'eau, les rend corrosives. Il est vrai que, dans ces derniers temps, on a expliqué d'une manière assez heureuse la causticité qu'acquièrent les substances métalliques quand on les prive de phlogistique : cette causticité, a-t-on dit, est l'effet de la tendance qu'elles ont à reprendre ce principe partout où elles le retrouvent; mais cette explication est encore un exemple de la facilité avec laquelle l'hypothèse du phlogistique se prête à tout, puisqu'on explique la causticité également par l'absence et par la présence du phlogistique, par la grande quantité qu'elles en contiennent, et par la tendance qu'elles ont à le reprendre.

Les effets de la matière du feu se manifestent plus clairement à l'égard des odeurs; on peut, en général, distinguer trois sortes de corps odorants : les corps vaporisés, les corps dissous dans l'air, enfin ceux dont les molécules sont tellement divisées, qu'elles flottent en l'air et sont charriées par lui; or il est bien sûr que les corps vaporisés, même ceux dissous dans l'air, sont combinés avec la matière du feu; on peut

donc dire dans ce sens, non pas que le feu est le principe des odeurs, mais qu'il en est le véhicule; ce qui se rapproche, jusqu'à un certain point, de l'opinion des partisans de Stahl.

Toutes ces réflexions confirment ce que j'ai avancé, ce que j'avais pour objet de prouver, ce que je vais répéter encore, que les chimistes ont fait du phlogistique un principe vague qui n'est point rigoureusement défini, et qui, par conséquent, s'adapte à toutes les explications dans lesquelles on veut le faire entrer; tantôt ce principe est pesant, et tantôt il ne l'est pas; tantôt il est le feu libre, tantôt il est le feu combiné avec l'élément terreux; tantôt il passe à travers les pores des vaisseaux, tantôt ils sont impénétrables pour lui; il explique à la fois la causticité et la non-causticité, la diaphanéité et l'opacité, les couleurs et l'absence des couleurs. C'est un véritable Protée qui change de forme à chaque instant.

Il est temps de ramener la chimie à une manière de raisonner plus rigoureuse, de dépouiller les faits dont cette science s'enrichit tous les jours de ce que le raisonnement et les préjugés y ajoutent; de distinguer ce qui est de fait et d'observation d'avec ce qui est systématique et hypothétique; enfin, de faire en sorte de marquer le terme auquel les connaissances chimiques sont parvenues, afin que ceux qui nous suivront puissent partir de ce point et procéder avec sûreté à l'avancement de la science; mais, avant de développer mes idées sur la calcination et la combustion, qu'il me soit permis de m'arrêter à quelques considérations sur la nature de la chaleur et sur les effets généraux qu'elle produit.

Lorsqu'on chauffe un corps quelconque, solide ou fluide, ce corps augmente de dimension dans tous les sens, il occupe un volume de plus en plus grand; si la cause chauffante cesse, à mesure que le corps se refroidit, il repasse par les mêmes degrés d'extension qu'il a parcourus; enfin, si on le ramène au même degré de température qu'il avait dans le premier instant, il reprend sensiblement le même volume qu'il avait d'abord.

Il résulte de là que les molécules des corps ne se touchent point,

qu'il existe entre elles une distance que la chaleur augmente et que le froid diminue.

On ne peut guère concevoir ces phénomènes qu'en admettant l'existence d'un fluide particulier, dont l'accumulation est la cause de la chaleur et dont l'absence est la cause du froid; c'est sans doute ce fluide qui se loge entre les particules des corps, qui les écarte et qui occupe la place qu'elles laissent entre elles. Je nomme, avec le plus grand nombre des physiciens, ce fluide, quel qu'il soit, *fluide igné, matière de la chaleur et du feu*.

Je ne nie pas que l'existence de ce fluide ne soit, jusqu'à un certain point, hypothétique; mais, en supposant que ce soit une hypothèse, qu'elle ne soit pas rigoureusement prouvée, c'est la seule que je sois obligé de former. Les partisans de la doctrine du phlogistique ne sont pas plus avancés que moi sur cet article, et, si l'existence du fluide igné est une hypothèse, elle est commune à leur système et au mien.

On conçoit que, dans cet état de choses, les molécules n'auraient aucune liaison entre elles, qu'il n'y aurait aucun corps solide, si elles n'étaient retenues par une autre force, par l'attraction, qui, quelle qu'en soit la cause, est une loi générale de la nature, à laquelle toute la matière paraît être soumise.

D'après ce premier aperçu, tous les corps de la nature obéissent à deux forces, le fluide igné, la matière du feu, qui tend continuellement à en écarter les molécules, et l'attraction, qui contre-balance cette force. Tant que la dernière de ces forces, l'attraction, est victorieuse, le corps demeure dans l'état solide; ces deux forces sont-elles dans un état d'équilibre, le corps devient liquide; enfin, lorsque la force expansive de la chaleur l'emporte, le corps prend l'état aériforme. Mais, s'il n'existait que ces deux forces, au moment où les corps cessent d'être dans l'état solide, le moindre accroissement de chaleur qu'ils recevraient suffirait pour les vaporiser, et non-seulement ils passeraient brusquement à l'état aériforme, mais encore leurs molécules s'écarteraient de plus en plus indéfiniment. Mais il est une troisième force, qui empêche que cet effet n'ait lieu, c'est la pesanteur de l'atmosphère; sans cette

pression, au moment où l'eau cesserait d'être glace, à zéro du thermomètre, elle se réduirait en un fluide aériforme, tandis qu'au contraire cet effet n'a lieu qu'à une chaleur de 80 degrés, sous une pression de 28 pouces.

Pour nous former des idées nettes sur une matière aussi abstraite, empruntons une comparaison des objets qui nous sont les plus familiers : supposons pour un moment un espace, une caisse si l'on veut, dont les parois soient imperméables à la matière de la chaleur; si on enferme dans cette caisse un certain nombre de corps, la matière de la chaleur qui sera renfermée avec eux se mettra dans une espèce d'équilibre dans tous; si, par quelque moyen que ce soit, on introduit dans cette même caisse une nouvelle quantité de la matière de la chaleur, il en résultera une nouvelle force, qui écartera de nouveau les molécules des corps, toujours jusqu'au point d'équilibre. Mais on conçoit que cette matière de la chaleur ne se répartira pas également dans chacun des corps, qu'elle ne s'y répartira pas même en proportion des poids, ni de leur volume : la quantité que chacun pourra en admettre dépendra de la grandeur des pores, des intervalles que laissent entre elles les molécules, de l'attraction plus ou moins grande que ces mêmes molécules exerceront les unes sur les autres; enfin de l'affinité plus ou moins grande qui existera entre les mêmes molécules et celles de la matière de la chaleur.

Ainsi, par exemple, plus les molécules seront près les unes des autres, moins elles admettront entre elles de matière de la chaleur, et on peut en concevoir deux raisons : la première, parce qu'il existera peu d'espace entre elles, par conséquent peu de place pour y loger de la matière de la chaleur; la seconde, parce que plus les molécules seront près, plus l'attraction mettra d'obstacle à leur écartement. La mesure de cette quantité de matière de la chaleur que chaque corps peut recevoir, par un changement quelconque de température, a été nommée *capacité* pour contenir la matière de la chaleur; un moment de réflexion sur ce qui se passe dans l'eau rendra tout ceci beaucoup plus sensible.

Si on plonge dans ce fluide des morceaux de différents bois égaux entre eux, par exemple, d'un pied cube, l'eau s'introduira peu à peu dans leurs pores, ils se gonfleront et augmenteront de poids; mais chaque espèce de bois admettra une quantité d'eau différente, les plus légers et les plus poreux en logeront davantage; ceux qui seront compacts et serrés n'en laisseront pénétrer qu'une petite quantité; enfin la quantité d'eau qu'ils recevront dépendra encore de l'affinité plus ou moins grande que ces molécules auront avec l'eau. On pourra donc dire que chaque espèce de bois a une capacité différente pour recevoir de l'eau; on pourra même, par l'augmentation du poids, connaître ce qu'ils en auront absorbé; mais, comme on ignorera la quantité d'eau qu'ils contenaient avant d'avoir été plongés dans l'eau, il ne sera pas possible d'en connaître la quantité absolue qu'ils en contiendront en en sortant.

Toutes les mêmes circonstances se retrouvent dans les corps qui sont plongés dans le fluide igné, dans le fluide de la chaleur, avec cette différence seulement que l'eau est un fluide incompressible, et que le fluide igné est doué d'une grande élasticité, et qu'il doit présenter des phénomènes particuliers dépendant de cette qualité.

Me voilà maintenant en état de désigner, par des définitions précises, les différents états du principe igné ou principe de la chaleur. J'appellerai *feu combiné*, *chaleur combinée*, la portion qui est unie à un corps, tellement qu'on ne peut la lui enlever sans le décomposer; telle est celle qui existe dans l'acide nitreux, et qui ne devient libre que par la décomposition de cet acide: la matière de la chaleur, dans cet état, paraît dépouillée de son élasticité, elle n'est plus dans un état d'agrégation, mais elle fait partie constituante du corps, et ne produit plus d'effet échauffant.

Je désignerai sous le nom de *chaleur libre* toute celle qui n'est point engagée dans une combinaison. Mais il est aisé de concevoir que, comme nous ne pouvons opérer que dans des milieux pour lesquels la matière de la chaleur a de l'affinité, elle ne peut être dans un état de liberté absolue; d'ailleurs, comme, au moment où elle se dégage, elle se ré-

partit dans les différents corps environnants, elle les *mouille*, pour ainsi dire, et elle y tient avec une adhérence plus ou moins grande.

D'après cette définition, la chaleur qui disparaît, au moment où la glace se convertit en eau, est de la chaleur qui passe de l'état libre à l'état combiné; cette quantité de chaleur est constante et déterminée. On a observé, en effet, que, pour fondre une livre de glace, il fallait une livre d'eau à 60 degrés d'un thermomètre à mercure divisé en quatre-vingts parties : il n'existe plus de glace quelques instants après ce mélange, et toute l'eau est exactement à zéro du thermomètre. Il est clair que, dans cette expérience, la quantité de chaleur nécessaire pour élever une livre d'eau, de zéro du thermomètre à 60 degrés, a été employée à fondre une livre de glace, ou, en d'autres termes, que cette chaleur a passé de l'état libre à l'état combiné.

Ce phénomène n'est pas particulier à la liquéfaction de la glace; il a généralement lieu dans le passage de tous les corps de l'état solide à l'état liquide; il y a toujours une portion de chaleur libre qui disparaît et qui devient chaleur combinée; c'est ce qu'on observe, pour la cire, à 49 degrés $\frac{1}{3}$ du thermomètre, et, pour le suif, à 31 degrés $\frac{3}{4}$.

On en peut dire autant du passage des corps de l'état liquide à l'état aériforme; il y a également une quantité considérable de chaleur libre qui passe à l'état de chaleur combinée, et cette chaleur reparaît et redevient libre, lorsque le corps repasse de l'état aériforme à l'état liquide.

J'appellerai, avec M. Crawford, *chaleur spécifique*, la quantité de chaleur libre nécessaire pour élever la température d'un corps quelconque d'un certain nombre de degrés : cette quantité est variable dans tous les corps, mais elle est constante pour chacun, au moins dans l'intervalle d'un petit nombre de degrés, par exemple depuis la congélation jusqu'à l'eau bouillante.

Il est clair, *a priori*, indépendamment de toute hypothèse, que plus les molécules des corps sont écartées les unes des autres, plus elles doivent laisser entre elles de capacité pour recevoir de la matière de la chaleur, et plus par conséquent leur chaleur spécifique sera grande;

ainsi la chaleur spécifique d'un corps liquide doit être moindre que celle du même corps dans l'état aériforme; elle doit donc être moindre encore quand il est dans l'état solide, et c'est en effet le résultat constant des expériences qui ont été faites jusqu'à présent sur ce sujet.

Il me reste encore à dire un mot sur ce qu'on doit entendre par l'expression de chaleur sensible. En général, nous n'avons de sensation que par le mouvement; en sorte qu'on pourrait poser comme un axiome : *point de mouvement, point de sensation*; plus on réfléchira sur cette assertion, plus on en reconnaîtra la vérité. Ce principe s'applique au sentiment du froid et du chaud; lorsque nous touchons un corps froid, la chaleur, qui tend à se mettre en équilibre dans tous les corps, passe de notre main dans le corps que nous touchons, et alors nous avons la sensation du froid. L'effet contraire arrive lorsque nous touchons un corps chaud; la matière de la chaleur passe du corps chaud à notre main, et nous avons la sensation du chaud. Si le corps et la main sont de même température, nous n'éprouvons aucune sensation, ni de chaud ni de froid, parce que, encore une fois, il n'y a point de sensation sans un mouvement qui l'occasionne. On pourrait donner à cette chaleur le nom de *chaleur sensible*, si M. Crawford et quelques physiciens anglais modernes n'eussent donné un autre sens à cette expression.

Lorsque le thermomètre monte, c'est une preuve qu'il y a un écoulement de chaleur libre qui se répand dans les corps environnants : le thermomètre, qui est au nombre de ces corps, en prend sa part en raison de sa masse et de la capacité qu'il a lui-même pour contenir la chaleur. Le changement du thermomètre n'annonce donc qu'un déplacement de la matière de la chaleur; il n'indique tout au plus que la portion qu'il en a prise; mais il ne mesure pas la quantité totale qui a été dégagée, déplacée ou absorbée. Nous n'avons encore de moyen exact pour remplir cet objet que celui imaginé par M. de Laplace. (Voy. *Mém. de l'Acad.* 1780, page 364.) Il consiste à placer le corps et la combinaison d'où se dégage la chaleur au milieu d'une sphère

creuse de glace : la quantité de glace fondue est une mesure exacte de la quantité de chaleur qui s'est dégagée.

Par une suite nécessaire des différentes notions que je viens de donner, toutes les fois qu'un corps passera de l'état aériforme à l'état liquide, ou mieux encore, de l'état aériforme à l'état solide, il y aura un dégagement considérable de chaleur, c'est-à-dire une quantité considérable de chaleur qui passera de l'état de chaleur combinée à l'état de chaleur libre. Or l'air atmosphérique, ou plutôt l'air vital contenu dans l'air de l'atmosphère, étant, de tous les fluides élastiques aériformes que nous connaissons, celui qui contient le plus de chaleur combinée, il faut en conclure que c'est celui de tous qui doit laisser échapper le plus de chaleur libre, lorsqu'il passe de l'état aériforme à l'état concret.

Ces principes une fois posés, considérons un moment les principaux phénomènes qui accompagnent la combustion; ils sont au nombre de quatre :

Premièrement, il n'y a de combustion réelle, de dégagement de flamme et de lumière, qu'autant que le corps combustible est environné d'air vital, et qu'il est en contact avec cet air; non-seulement la combustion n'a pas lieu dans le vide, ni dans aucune autre espèce d'air, mais elle cesse d'avoir lieu dès qu'on y plonge le corps enflammé ou allumé, de la même manière que si on le plongeait dans de l'eau.

Secondement, dans toute combustion il y a absorption de l'air dans lequel se fait la combustion, et, si on opère dans de l'air vital très-pur, on parvient, en prenant les précautions convenables, à l'absorber en totalité.

Troisièmement, dans toute combustion il y a augmentation de poids du corps brûlé, et cette augmentation est exactement égale au poids de l'air qui a été absorbé.

Quatrièmement, dans toute combustion il y a dégagement de chaleur et de lumière.

L'explication de ces phénomènes généraux de la combustion n'a rien d'embarrassant, d'après les détails dans lesquels je suis entré sur la

constitution de l'air : si c'est du phosphore qu'on brûle, l'air et le phosphore disparaissent, et on trouve à la place un acide concret, en poudre blanche, qui attire l'humidité avec une étonnante facilité ; si c'est du soufre, on obtient l'acide vitriolique, soit dans l'état de concrétion, soit dans l'état d'une liqueur épaisse, et d'une pesanteur spécifique double de celle de l'eau ; si c'est un métal qu'on a calciné, le résultat de l'opération est une chaux concrète. L'air vital passe donc, dans la combustion du phosphore et du soufre, de l'état aériforme à l'état solide, ou au moins d'un fluide très-dense ; il doit donc, dans ces deux cas, abandonner la matière de la chaleur qui lui était combinée, et qui le constituait fluide aériforme. Mais la lumière et la flamme doivent être plus vives dans la combustion du phosphore que dans celle du soufre par deux raisons : la première, c'est qu'il s'absorbe plus d'air dans la combustion du phosphore que dans celle du soufre ; la seconde, parce que, la combustion du phosphore étant plus rapide que celle du soufre, il y a plus d'air décomposé dans un temps donné, et par conséquent plus de matière de la chaleur qui devient libre à la fois.

S'il n'y a pas de chaleur et de lumière aussi sensibles dans la calcination des métaux, c'est que, en général la décomposition de l'air est extrêmement lente dans cette opération ; mais, lorsqu'il est possible de la rendre plus prompte, comme dans la calcination du fer et du zinc dans l'air vital, alors la calcination devient une véritable combustion, et elle est accompagnée d'un dégagement de flamme, de chaleur et de lumière.

Je n'ai parlé jusqu'ici que d'un cas très-simple de la combustion, c'est celui où l'air passe de l'état aériforme à l'état concret ou liquide ; mais cette circonstance ne se rencontre pas dans toutes les combustions ; dans celle du charbon, par exemple, le résultat de la combustion est de l'air fixe ou acide carbonneux, et cet acide est encore dans l'état aériforme. Si donc l'air vital ne laisse échapper la matière du feu qui lui était unie qu'autant qu'il perd l'état aériforme, il ne devrait pas y avoir de dégagement de chaleur dans la combustion du charbon ; cette circonstance, qui semble contrarier les idées générales que j'ai

cherché à donner de la combustion, exige quelques détails particuliers.

J'observerai d'abord que, dans la formation de l'air fixe, ou, ce qui est la même chose, dans la combustion du charbon dans l'air vital, le charbon disparaît en entier, et que la quantité de cette substance qui se trouve dissoute ainsi dans l'air vital est de plus du tiers de son poids; mais, loin que l'air qui a reçu une aussi grande quantité de matière, et qui l'a logée entre ses molécules constituantes ait augmenté de volume, il se trouve au contraire diminué d'un dix-neuvième; il est donc évident que les particules de l'air vital se sont rapprochées, que les intervalles qu'elles laissent entre elles ont été diminués, et que, par cette seule cause, une portion de la chaleur qui y était logée a dû en être chassée. Il est évident, d'un autre côté, que les molécules élémentaires du charbon n'ont pu se loger entre celles de l'air vital, sans en chasser la matière de la chaleur, puisqu'une molécule de matière ne peut occuper la place d'une autre molécule; il a donc dû y avoir encore, par cette seconde cause, une portion de matière de la chaleur expulsée qui est devenue libre.

Cette considération se trouve appuyée par une expérience décisive, c'est qu'il faut moins de matière de la chaleur pour élever la température de l'air fixe d'un certain nombre de degrés que pour élever celle de l'air vital du même nombre de degrés. L'air fixe a donc moins de capacité que l'air vital pour contenir la matière de la chaleur; donc, toutes les fois que l'air vital se convertira en air fixe, il y aura une portion de chaleur qui deviendra libre, et c'est ce qu'on observe dans la combustion du charbon; si cette combustion se fait avec moins d'activité que celle du phosphore, c'est par la raison que le produit qui en résulte étant une substance aériforme, l'air fixe, qui demande une certaine quantité de matière de la chaleur pour être tenu dans l'état d'élasticité, il y en a moins qui devient libre.

On demandera peut-être comment il est possible que l'air vital diminue de volume en se convertissant en air fixe, quoiqu'il reçoive, pendant la combustion, une addition considérable de matière. Je répon-

drai que cet effet remarquable s'explique d'une manière très-heureuse, d'après les principes que j'ai exposés dans ce mémoire. On doit, en effet, concevoir deux manières de diminuer le volume d'un corps : la première, en soutirant une partie de la matière de la chaleur logée entre les parties, et qui les écarte ; la seconde, en augmentant l'attraction que les molécules exercent les unes contre les autres. La diminution de volume qu'on observe, au moment où l'air vital se convertit en air fixe, tient probablement à cette dernière cause ; les molécules de l'air vital acquièrent plus de masse par l'addition du charbon qui s'y combine ; leur attraction doit donc être augmentée proportionnellement à l'augmentation de la masse ; et, puisque le volume des fluides élastiques dépend de l'équilibre entre l'attraction des molécules et la force répulsive occasionnée par la chaleur, il est clair que, l'attraction augmentant, le volume doit diminuer.

Il suit de ces réflexions, que les circonstances les plus favorables, toutes choses égales d'ailleurs, pour obtenir une combustion forte, c'est-à-dire un grand dégagement de matière de la chaleur, sont : 1° lorsque les deux corps que l'on combine sont chacun dans l'état aériforme avant la combustion, parce que l'un et l'autre fournissent alors la plus grande quantité possible de chaleur et de lumière ; 2° quand ces mêmes corps, en se combinant, se réduisent à l'état concret ; 3° lorsque l'effet est instantané. Il n'y a aucune combustion dans laquelle ces trois circonstances se rencontrent ; la combustion de l'air inflammable et de l'air vital en réunit bien deux, mais le produit, qui est de l'eau, est dans l'état liquide, et non pas dans l'état concret ; et il y a lieu de croire que cette combustion serait plus rapide et plus vive, si on opérât à une température très-froide, et fort inférieure au terme de la congélation, parce que les deux airs passeraient tout d'un coup de l'état aériforme à l'état concret, et laisseraient échapper toute la quantité de la chaleur qui constitue l'eau dans l'état liquide ; cette combustion n'en produit pas moins une détonation violente et une forte chaleur, surtout si l'on considère la médiocrité du poids des matériaux qu'on y emploie.

Il ne sera pas inutile, en parlant d'air inflammable, de distinguer ce qu'on doit entendre par *ignition*, par *inflammation*, par *détonation*: ces trois expressions, dans l'état actuel de nos connaissances, ne peuvent pas être employées l'une pour l'autre, et il est nécessaire de les définir.

L'ignition a lieu toutes les fois que le corps combustible n'est pas dans l'état aériforme, ni susceptible de prendre l'état aériforme par la chaleur de la combustion; c'est ce qui a lieu dans la combustion du charbon bien calciné: alors il n'y a point de flamme, et la combustion se fait à la surface même du corps combustible.

L'inflammation, au contraire, a lieu lorsque le corps combustible est naturellement aériforme, ou qu'il est susceptible de prendre l'état aériforme par la chaleur même de la combustion: l'air inflammable est dans le premier cas; l'esprit-de-vin, l'éther, les huiles essentielles, quelquefois les métaux, sont dans le second; ces substances ne sont point combustibles dans leur état liquide, il faut qu'elles aient été réduites en vapeur, c'est-à-dire dans l'état aériforme, avant de pouvoir s'enflammer, et c'est la chaleur même de la combustion qui produit cet effet, ou du moins qui le continue.

A l'égard des huiles fixes, communément appelées *huiles grasses*, et qui sont toutes tirées des végétaux, par expression, et sans le secours de la distillation, on sait qu'il entre dans leur composition une grande quantité d'air inflammable, et qu'elles en sont principalement composées. La chaleur même occasionnée par la combustion suffit pour dégager cet air, qui s'enflamme ensuite, en sorte que, dans la combustion des huiles fixes, il y a deux opérations très-distinctes, la décomposition de l'huile, c'est-à-dire sa résolution en air inflammable, et son inflammation. La mèche de coton qu'on emploie dans les lampes n'y agit point comme combustible, et ce qui le prouve, c'est qu'on peut y substituer des mèches d'amiante et d'autres substances incombustibles; la mèche n'est donc qu'un assemblage de tuyaux capillaires rangés à côté les uns des autres, qui agissent *mécaniquement* pendant la combustion; ce sont ces tuyaux qui portent à la flamme la quantité d'huile qu'elle est capable de décomposer et de réduire en air inflammable; tandis

que, si l'huile n'eût point été divisée, si elle eût été présentée en masse à la flamme, elle n'aurait point acquis le degré de chaleur supérieur à l'eau bouillante, qui est nécessaire pour la décomposer.

Les mêmes circonstances se retrouvent dans la combustion du bois : il y a de même décomposition, dégagement d'air inflammable et inflammation ; lorsque ensuite les matériaux susceptibles de prendre l'état aériforme sont épuisés, le charbon qui reste n'est plus inflammable et présente les phénomènes de l'ignition.

Enfin, la détonation est une troisième sorte de combustion toute particulière¹ : dans l'inflammation il y a deux fluides aériformes, l'air inflammable et l'air vital qui se combinent, qui laissent subitement échapper la matière du feu avec laquelle ils étaient combinés, et qui se condensent sous la forme d'eau ; dans l'ignition, c'est un corps concret, le charbon, qui se combine avec une substance aériforme, l'air vital, qui le convertit en air fixe, et qui chasse une partie de la matière de la chaleur qui était logée dans ses interstices, ou plutôt qui y existait dans un état de combinaison ; dans la détonation, au contraire, ce sont deux corps concrets qui se combinent l'un avec l'autre, et qui chassent réciproquement la matière de la chaleur qui leur était combinée ; mais cette matière de la chaleur est fournie principalement et presque exclusivement par le nitre ; une foule de raisons portent à le croire, et j'en ai exposé quelques-unes lorsque j'ai parlé de la combinaison de l'air nitreux avec le principe oxygène, et de la formation de l'acide nitreux.

On voit, par tout ce qui vient d'être dit, que la combustion, en général, et à un très-petit nombre d'expériences près, est un phénomène dépendant de la constitution de notre atmosphère ; qu'un corps combustible est celui qui a la propriété de décomposer l'air vital, celui

¹ C'est la détonation du nitre dont on entend parler ici ; à l'égard de la détonation de l'air vital et de l'air inflammable dans les vaisseaux fermés, le bruit et l'explosion dont elle est accompagnée sont un effet de la di-

latation subite de l'eau qui se forme et qui occupe un espace plus considérable que celui des deux airs, lorsqu'elle est dans l'état de vapeurs ; mais bientôt elle se condense, et alors le volume des deux airs disparaît.

avec lequel le principe oxygène a plus d'affinité qu'avec la matière de la chaleur; enfin que la combustion elle-même n'est autre chose que l'effet qui a lieu dans le moment où le principe oxygène abandonne la matière de la chaleur pour s'engager dans une nouvelle combinaison.

Il est aisé de voir que cette doctrine est diamétralement opposée à celle de Stahl et de ses disciples : c'est dans les corps combustibles qu'ils plaçaient la matière de la chaleur, le feu combiné, le phlogistique qui s'échappe au moment de la combustion; j'avance au contraire, et je crois avoir démontré, que l'air et le corps combustible y contribuent chacun, 1° en raison de leur pesanteur spécifique; 2° en raison de la portion de chaleur combinée qui devient libre. Mais, comme l'expérience et l'analogie prouvent également que la chaleur spécifique de l'air, et celle qui lui est combinée, est infiniment plus abondante que celle de quelque corps combustible que ce soit, si ce n'est l'air inflammable, il résulte que c'est l'air qui fournit la très-majeure partie de la matière de la chaleur qui se dégage pendant la combustion.

Quelques physiciens, entre autres M. Monge, qui adoptent ces mêmes principes, en poussent encore plus loin les conséquences : ils regardent comme une espèce de combustion tout mélange, toute combinaison dans laquelle il se dégage de la matière de la chaleur; ainsi, lorsqu'on jette dans de l'eau de l'esprit-de-vin, de l'acide vitriolique concentré, de la chaux vive, il s'excite une chaleur considérable. Comme, dans les deux premiers de ces mélanges, les liqueurs réunies occupent moins de volume qu'elles n'en occupaient chacune séparément, les interstices qui existaient entre leurs molécules sont nécessairement diminués; il reste donc moins d'espace pour loger la matière de la chaleur; elle est donc obligée de se répandre au dehors dans l'état de chaleur libre, et de se répartir dans les corps environnants. C'est l'eau, dans cette combinaison, qui fournit la majeure partie de la chaleur, et l'on ne saurait en douter quand on considère qu'elle contient beaucoup plus de chaleur spécifique que l'acide vitriolique et l'esprit-de-vin. Je ferai remarquer ici un phénomène très-particulier, qui a lieu dans le mélange de l'acide vitriolique avec l'eau, et qui me paraît confirmer d'une manière frap-

pante ce que j'avance ici : si on prend de l'acide vitriolique très-concentré, et qu'on y mêle partie égale d'eau, il s'opère une grande chaleur, et la diminution de volume est considérable; si on ajoute à ce mélange, quand il est refroidi, une nouvelle partie d'acide vitriolique, la chaleur est moindre, et la diminution de volume est également moindre; l'addition d'une troisième partie ne produit plus qu'une chaleur à peine sensible, et la diminution de volume se trouve moindre dans la même proportion. Enfin, ce n'est que lorsqu'on n'observe plus de diminution dans la somme des volumes des deux liqueurs mélangées qu'il n'y a plus de chaleur. Il y a donc une relation entre la diminution de volume et la quantité de chaleur dégagée : quand l'une est à son maximum, l'autre y est aussi; quand l'une est réduite à zéro, l'autre y est également réduite. N'est-ce pas une nouvelle preuve que le fluide de la chaleur occupe les interstices des corps; que, toutes les fois que les interstices diminuent, il y a de la chaleur qui en est chassée et qui devient libre; que, toutes les fois qu'ils augmentent, il se forme en quelque sorte un vide qui se remplit aux dépens de la chaleur de tous les corps environnants? Je dirai presque que tous les corps de la nature sont, pour la matière de la chaleur, ce qu'une éponge est pour l'eau : pressez l'éponge, vous diminuez les petites cellules qui retiennent l'eau; faites en sorte de la dilater, aussitôt les cellules augmentées se trouvent en état de loger une plus grande quantité d'eau. Les idées, au surplus, sur le dégagement de la matière de la chaleur qui a lieu lorsqu'on diminue le volume des corps, ne me sont point propres. MM. Vandermonde et Monge ont avancé la même chose dans un mémoire lu à l'Académie.

Les variations que tous les corps éprouvent, par l'effet du chaud et du froid, sont une suite de ce phénomène; on ne peut les échauffer, c'est-à-dire y introduire une plus grande quantité de matière de la chaleur, sans en écarter les parties, et c'est cet écartement qui fait place à la matière de la chaleur; réciproquement, toutes les fois qu'on parvient à les amplifier, à augmenter leur volume d'une manière quelconque, ils acquièrent en même temps une plus grande capacité pour

contenir la matière de la chaleur, et ils sont alors disposés à en recevoir de tous les corps environnants. Il est possible que ce soit à cet effet que tienne la chaleur très-sensible que prennent les métaux, lorsqu'on les écrouit ou qu'on en diminue le volume d'une manière quelconque ; c'est une manière de presser l'éponge, et d'exprimer le fluide qu'elle contient.

On m'objectera peut-être que, si l'explication que je donne de la chaleur qui se dégage du mélange de l'eau avec l'acide vitriolique, avec l'acide nitreux, avec l'esprit-de-vin, était vraie, il devrait également y avoir chaleur lors de la dissolution des sels dans l'eau ; car il y a diminution de volume dans presque toutes ces dissolutions, c'est-à-dire que le volume de la dissolution est moindre que n'était la somme du volume de l'eau et du sel à dissoudre. Je répondrai que le principe qu'il y a dégagement de chaleur toutes les fois qu'il y a diminution de volume n'est vrai que dans la combinaison des liquides entre eux ; il ne peut plus en être de même lorsqu'un des deux corps combinés change d'état par le résultat de la combinaison ; c'est ce qui arrive aux sels que l'on dissout dans l'eau : ils passent de l'état solide et concret à l'état liquide ; or ce passage ne peut avoir lieu sans une absorption de matière de la chaleur, sans qu'une portion de matière de la chaleur se combine avec eux pour les constituer dans l'état liquide. Le refroidissement que l'on observe dans la dissolution des sels ne prouve donc autre chose, sinon qu'il y a plus de matière de la chaleur employée pour dissoudre le sel, qu'il ne s'en dégage des interstices de l'eau par l'effet de la diminution de volume ; toute cette chaleur, au surplus, qui a été employée pour dissoudre les sels, reparaît au moment où ils cristallisent, ce qui prouve encore que leur passage de l'état liquide à l'état concret est assujéti à la loi commune, comme le passage de l'état concret à l'état liquide.

Je n'ai eu pour objet dans ce mémoire que de donner de nouveaux développements à la théorie de la combustion, que j'ai publiée en 1777 ; de faire voir que le phlogistique de Stahl est un être imaginaire dont il a supposé gratuitement l'existence dans les métaux, dans le soufre,

dans le phosphore, dans tous les corps combustibles; que tous les phénomènes de la combustion et de la calcination s'expliquent d'une manière beaucoup plus simple et beaucoup plus facile sans phlogistique qu'avec le phlogistique. Je ne m'attends pas que mes idées soient adoptées tout d'un coup; l'esprit humain se plie à une manière de voir, et ceux qui ont envisagé la nature sous un certain point de vue, pendant une partie de leur carrière, ne reviennent qu'avec peine à des idées nouvelles; c'est donc au temps de confirmer ou de détruire les opinions que j'ai présentées. En attendant, je vois avec une grande satisfaction que les jeunes gens qui commencent à étudier la science sans préjugé, que les géomètres et les physiciens qui ont la tête neuve sur les vérités chimiques, ne croient plus au phlogistique dans le sens que Stahl l'a présenté, et regardent toute cette doctrine comme un échafaudage plus embarrassant qu'utile pour continuer l'édifice de la science chimique.

Je donnerai dans un mémoire particulier quelques détails sur les phénomènes de la détonation du nitre avec différents corps.

B.1 Übersetzung der wichtigsten Textpassagen ins Deutsche

Seite 623 Zeile 1-20, Seite 624 Zeile 1-2

Dans la suite des mémoires que j'ai communiqués à l'Académie, j'ai passé en revue les principaux phénomènes de la chimie ; j'ai insisté sur ceux qui accompagnent la combustion, la calcination des métaux, et, en général, toutes les opérations où il y a absorption et fixation d'air. J'ai déduit toutes les explications d'un principe simple, c'est que l'air pur, l'air vital, est composé d'un principe particulier qui lui est propre, qui en forme la base, et que j'ai nommé , combiné avec la matière du feu et de la chaleur. Ce principe une fois admis, les principales difficultés de la chimie ont paru s'évanouir et se dissiper, et tous les phénomènes se sont expliqués avec une étonnante simplicité. Mais si tout s'explique en chimie d'une manière satisfaisante sans le secours du phlogistique, il est par cela seul infiniment probable que ce principe n'existe pas ; que c'est un être hypothétique, une supposition gratuite ; et, en effet, il est dans les principes d'une bonne logique de ne point multiplier les êtres sans nécessité. Peut-être aurais-je pu m'en tenir à ces preuves négatives, et me contenter d'avoir prouvé qu'on rend mieux compte des phénomènes sans phlogistique qu'avec le phlogistique ; mais il est temps que je m'explique d'une manière plus précise et plus formelle sur une opinion que je regarde comme une erreur funeste à la chimie, et qui me paraît en avoir retardé considérablement les progrès par la mauvaise manière de philosopher qu'elle y a introduite.

Infolge der Denkschriften, die ich der Akademie mitgeteilt habe, habe ich [hier] die Hauptphänomene der Chemie betrachtet; ich habe auf diejenigen Nachdruck gelegt, die die Verbrennung, das Glühen der Metalle und, im Allgemeinen, alle Operationen begleiten, wo es [um die] Aufnahme und Befestigung der Luft geht. Ich habe alle Erklärungen auf einen einfachen Prinzips beruhen lassen, es ist [das Prinzip], dass die reine Luft, die vitale Luft, aus einem partikulären Prinzip zusammengesetzt ist, das für sie geeignet ist, das die Basis bildet und das ich mit dem Stoff des Feuers und der Wärme genannt, kombiniert habe. Als dieses Prinzip einmal zugelassen war, schienen sich die Hauptschwierigkeiten der Chemie aufzulösen und und alle Phänomene haben sich mit einer erstaunlichen Einfachheit erklären lassen. Aber wenn sich alles in der Chemie auf eine befriedigende Art ohne Hilfe des Phlogistons äußerte, würde dass nicht allein [Grund] sein, was unendlich wahrscheinlich ist, dass dieses Prinzip nicht existiert; dass es ein hypothetisches Wesen, eine Annahme ist; und in Wirklichkeit [besteht] in den Prinzipien einer guten Logik, keinesfalls die Wesen ohne Notwendigkeit zu multiplizieren. Vielleicht hätte ich [mich] an diesen negativen Beweisen halten und damit begnügen können, bewiesen zu haben, dass man Phänomene ohne Phlogistonen besser klarmacht als mit; aber es ist Zeit, dass ich mich auf eine mehr präzise und mehr ausdrückliche Art auf einer Meinung äußere, die ich wie ein für die Chemie verhängnisvollen Fehler ansehe und die mir erscheint, erheblich die Fortschritte aufgehalten haben [durch] die schlechten Art zu philosophieren, die sie da eingeführt haben.

Il est temps de ramener la chimie à une manière de raisonner plus rigoureuse, de dépouiller les faits dont cette science s'enrichit tous les jours de ce que le raisonnement et les préjugés y ajoutent ; de distinguer ce qui est de fait et d'observation d'avec ce qui est systématique et hypothétique ; enfin, de faire en sorte de marquer le terme auquel les connaissances chimiques sont parvenues, afin que ceux qui nous suivront puissent partir de ce point et procéder avec sûreté à l'avancement de la science ; mais, avant de développer mes idées sur la calcination et la combustion, qu'il me soit permis de m'arrêter à quelques considérations sur la nature de la chaleur et sur les effets généraux qu'elle produit. Lorsqu'on chauffe un corps quelconque, solide ou fluide, ce corps augmente de dimension dans tous les sens, il occupe un volume de plus en plus grand ; si la cause échauffante cesse, à mesure que le corps se refroidit, il repasse par les mêmes degrés d'extension qu'il a parcourus ; enfin, si on le ramène au même degré de température qu'il avait dans le premier instant, il reprend sensiblement le même volume qu'il avait d'abord. Il résulte de là que les molécules des corps ne se touchent point, qu'il existe entre elles une distance que la chaleur augmente et que le froid diminue. On ne peut guère concevoir ces phénomènes qu'en admettant l'existence d'un fluide particulier, dont l'accumulation est la cause de la chaleur et dont l'absence est la cause du froid ; c'est sans doute ce fluide qui se loge entre les particules des corps, qui les écarte et qui occupe la place qu'elles laissent entre elles. Je nomme, avec le plus grand nombre des physiciens, ce fluide, quel qu'il soit, fluide igné, matière de la chaleur et du feu. Je ne nie pas que l'existence de ce fluide ne soit, jusqu'à un certain point, hypothétique ; mais, en supposant que ce soit une hypothèse, qu'elle ne soit pas rigoureusement prouvée, c'est la seule que je sois obligé de former. Les partisans de la doctrine du phlogistique ne sont pas plus avancés que moi sur cet article, et, si l'existence du fluide igné est une hypothèse, elle est commune à leur système et au mien.

Es ist Zeit, die Chemie in eine Art zurückzubringen, [die] mehr rigoros, den Tatsachen wegzunehmen, deren Wissenschaft jeder Tag dessen reich wird, dass dazu die Überlegung und die Vorurteile hinzufügen; zu unterscheiden, was [die] Beobachtung, was systematisch und [was] hypothetisch ist; schließlich, in der Art zu machen, [festzuhalten], [wie wir] zu den chemischen Kenntnisse gelangt waren, damit diejenigen, die uns folgen werden, dieses Punktes folgen und mit Sicherheit den Fortgang der Wissenschaft vornehmen können; aber, bevor [ich meine] Ideen über das Glühen und die Verbrennung [vorstelle], [möge] es mir erlaubt sein, mich [mit] einigen Erwägungen der Natur der Wärme und den allgemeinen Wirkungen anzuhalten, die sie herstellten. Wenn man einen irgendeinen, festen oder flüssigen Körper erwärmt, vermehrt dieser Körper die Dimension mehr und mehr, er nimmt einen immer größeren Raum ein; wenn der erwärmende Grund aufhört, in dem Maße, wie sich der Körper abkühlt, kommt er von denselben Graden der Ausdehnung wieder zurück, die er durchlaufen hat. schließlich, wenn man ihn auf demselben Grad der Temperatur zurückbringt, den er im ersten Augenblick hatte, nimmt er denselben Raum merklich wieder, den er zuerst hatte. Es ergibt sich von da, dass sich die Moleküle der Körper keinesfalls berühren, dass es unter ihnen eine Entfernung gibt, die die Wärme vermehrt und die Kälte vermindert. Man kann diese Phänomene kaum

begreifen, dass die Existenz einer partikulären Flüssigkeit zulassend, deren Anhäufung der Grund der Wärme ist und deren Abwesenheit der Grund der Kälte ist - sicher wohnt eben diese Flüssigkeit zwischen den Partikeln der Körper, die sie entfernt und was den Platz einnimmt, den sie unter ihnen lassen. Ich nenne, mit einer großen Zahl von Physikern, diese Flüssigkeit, die feurige Flüssigkeit, Stoff der Wärme und des Feuers. Ich leugne nicht, dass die Existenz dieser Flüssigkeit, bis zu einem gewissen Grad, hypothetisch ist aber, annehmend, es sei eine Hypothese, und somit nicht streng bewiesen wird, ist es die Einzige, die ich verpflichtet bin, zu bilden. Die Befürworter der Doktrin des Phlogistique sind nicht weiter fortgeschritten als ich auf diesem Artikel und, wenn die Existenz der feurigen Flüssigkeit eine Hypothese ist, sie ist in ihrem System und in dem meinen gemeinsam.

Seite 643 Zeile 14-33

Toutes les mêmes circonstances se retrouvent dans les corps qui sont plongés dans le fluide igné, dans le fluide de la chaleur, avec cette différence seulement que l'eau est un fluide incompressible, et que le fluide igné est doué d'une grande élasticité, et qu'il doit présenter des phénomènes particuliers dépendant de cette qualité. Me voilà maintenant en état de désigner, par des définitions précises, les différents états du principe igné ou principe de la chaleur. J'appellerai feu combiné, chaleur combinée, la portion qui est unie à un corps, tellement qu'on ne peut la lui enlever sans le décomposer ; telle est celle qui existe dans l'acide nitreux, et qui ne devient libre que par la décomposition de cet acide : la matière de la chaleur, dans cet état, paraît dépouillée de son élasticité, elle n'est plus dans un état d'agrégation, mais elle fait partie constituante du corps, et ne produit plus d'effet échauffant. Je désignerai sous le nom de chaleur libre toute celle qui n'est point engagée dans une combinaison. Mais il est aisé de concevoir que, comme nous ne pouvons opérer que dans des milieux pour lesquels la matière de la chaleur a de l'affinité, elle ne peut être dans un état de liberté absolue ;

Alle diese Umstände finden sich in den Körpern, die in die feurigen Flüssigkeit, in die Flüssigkeit der Wärme eingetaucht werden, mit diesem Unterschied nur, dass Wasser eine inkompressible Flüssigkeit ist und dass die feurige Flüssigkeit mit einer großen Elastizität ausgestattet ist und dass sie ein partikuläres Phänomene vorstellen soll, dass von dieser Qualität abhängig ist. Aber das ist im Zustand jetzt, von präzisen Definitionen, verschiedenen Zuständen des feurigen Prinzips oder des Prinzips der Wärme zu bezeichnen. Ich werde kombiniertes Feuer, kombinierte Wärme, diejenige Portion nennen, die mit einem Körper vereinigt wird, so, dass man sie ihr nicht nehmen kann, ohne es zu zerlegen; das ist dasjenige, was in salpetriger Säure existiert und was nur bei der Zersetzung dieser Säure frei wird: der Stoff der Wärme, in diesem Zustand, scheint seine Elastizität verloren zu haben, er ist nicht mehr in einem Zustand der Aggregation, aber er ist Bestandteil des Körpers und stellt keine erwärmende Wirkung mehr her. Ich werde unter dem Namen freier Wärme ganz dasjenige bezeichnen, was keinesfalls in eine Kombination [vorkommt]. Aber es ist einfach, zu sehen, dass, wen wir im Bereichen der Wärme arbeiten, allen Wärmen gemeinsam ist, dass sie in einem Zustand absoluter Freiheit nicht sein können;

J'appellerai, avec M. Crawford, chaleur spécifique, la quantité de chaleur libre nécessaire pour élever la température d'un corps quelconque d'un certain nombre de degrés : cette quantité est variable dans tous les corps, mais elle est constante pour chacun, au moins dans l'intervalle d'un petit nombre de degrés, par exemple depuis la congélation jusqu'à l'eau bouillante. Il est clair, a priori, indépendamment de toute hypothèse, que plus les molécules des corps sont écartées les unes des autres, plus elles doivent laisser entre elles de capacité pour recevoir de la matière de la chaleur, et plus par conséquent leur chaleur spécifique sera grande ; ainsi la chaleur spécifique d'un corps liquide doit être moindre que celle du même corps dans l'état aériforme ; elle doit donc être moindre encore quand il est dans l'état solide, et c'est en effet le résultat constant des expériences qui ont été faites jusqu'à présent sur ce sujet. Il me reste encore à dire un mot sur ce qu'on doit entendre par l'expression de chaleur sensible. En général, nous n'avons de sensation que par le mouvement ; en sorte qu'on pourrait poser comme un axiome : point de mouvement, point de sensation ; plus on réfléchira sur cette assertion, plus on en reconnaîtra la vérité. Ce principe s'applique au sentiment du froid et du chaud ; lorsque nous touchons un corps froid, la chaleur, qui tend à se mettre en équilibre dans tous les corps, passe de notre main dans le corps que nous touchons, et alors nous avons la sensation du froid. L'effet contraire arrive lorsque nous touchons un corps chaud ; la matière de la chaleur passe du corps chaud à notre main, et nous avons la sensation du chaud. Si le corps et la main sont de même température, nous n'éprouvons aucune sensation, ni de chaud ni de froid, parce que, encore une fois, il n'y a point de sensation sans un mouvement qui l'occasionne. On pourrait donner à cette chaleur le nom de chaleur sensible, si M. Crawford et quelques physiciens anglais modernes n'eussent donné un autre sens à cette expression. Lorsque le thermomètre monte, c'est une preuve qu'il y a un écoulement de chaleur libre qui se répand dans les corps environnants : le thermomètre, qui est au nombre de ces corps, en prend sa part en raison de sa masse et de la capacité qu'il a lui-même pour contenir la chaleur. Le changement du thermomètre n'annonce donc qu'un déplacement de la matière de la chaleur ; il n'indique tout au plus que la portion qu'il en a prise ; mais il ne mesure pas la quantité totale qui a été dégagée, déplacée ou absorbée. Nous n'avons encore de moyen exact pour remplir cet objet que celui imaginé par M. de Laplace. (Voy. Mém. de l'Acad. 1780, page 364.)

Ich werde, mit Herrn Crawford, die spezifische Wärme [als] die notwendigen freien Wärmemenge nennen, um die Temperatur irgendeinen Körpers bestimmter Zahl von Graden zu errichten: diese Menge ist in allen Körpern veränderlich, aber sie ist für jeden, mindestens inzwischen einer kleinen Zahl von Graden, zum Beispiel vom Einfrieren bis zum kochenden Wasser ständig. Es ist, von vornherein, unabhängig von jeder Hypothese klar, dass je mehr die Moleküle der Körper voneinander entfernt werden, desto mehr [verlieren sie] die Kapazität, um den Stoff der Wärme und mehr folglich zu erhalten, ihre spezifische Wärme wird groß sein; die spezifische Wärme eines flüssigen Körpers soll kleiner sein als diejenige desselben Körpers im Zustand [des Gases]; sie soll also noch kleiner sein, wenn er im festen Zustand ist und wirklich ständige Ergebnis der Erfahrungen

sind bis jetzt über dieses Thema gemacht worden. Es bleibt mir noch übrig, ein Wort darauf zu sagen, was man vom Ausdruck empfindlicher Wärme hören soll. Im Allgemeinen haben wir ein Gefühl nur von der Bewegung; so dass man wie ein Axiom stellen könnte: kein Bewegung, kein Gefühl; je mehr man über diese Behauptung überlegen wird, desto mehr wird man die Wahrheit erkennen. Dieses Prinzip ist zum Gefühl der Kälte und der Wärme eifrig; wenn wir einen kalten Körper, eine Wärme berühren, die darauf abzielt, sich im Gleichgewicht in allen Körpern zu setzen, die Wärme unserer Hand geht in den Körper, den wir berühren und dann haben wir das Gefühl von der Kälte. Die gegensätzliche Wirkung kommt, wenn wir einen warmen Körper berühren; der Stoff der Wärme geht des warmen Körpers in unsere Hand und wir haben das Gefühl von der Wärme. Wenn der Körper und die Hand von derselben Temperatur sind, prüfen wir kein Gefühl, sowohl Wärme als auch Kälte, weil es, noch einmal, kein Gefühl ohne Bewegung gibt, die sie verursacht. Man könnte dieser Wärme den Namen empfindlicher Wärme geben, wenn nicht Herr Crawford und einige moderne englische Physiker einen anderen Sinn diesem Ausdruck gegeben hatten. Wenn das Thermometer steigt, gibt es eben ein Beweis einen Abfluss freier Wärme, die sich in den umliegenden Körpern ergießt: Das Thermometer, das zu diesen Körpern ist, nimmt daher auf Grund seiner Masse und der Kapazität teil, dass er es hat sogar, um die Wärme zu enthalten. Die Änderung des Thermometers kündigt also nur eine Umstellung des Stoffes der Wärme an; er zeigt allerhöchstens nur die Portion, die er seiner genommen hat; aber er misst die völlige Menge nicht, die befreit, umgestellt worden wird oder aufgenommen wird. Wir haben noch genaues Mittel, um diesen Gegenstand zu füllen, dass sich Herrn de Laplace vorgestellt hat (Voy. Mém. de l'Acad. 1780, page 364.).

C Chemische Abhandlungen von der Luft und dem Feuer

Im folgendem ist hier der Originalartikel von SCHEELE angeführt, in dem er unter anderem darüber spricht, dass das Phlogiston ein wahres Element ist (*der Artikel wurde vom Projekt Runeberg¹³ übernommen*).

¹³<http://runeberg.org/>

Hier ist die Wärme das Elementarische Feuer: Dort ist es eine Wirkung des Feuers: Hier ist das Licht das reinste Feuer und ein Element: Dort ist das Licht schon in dem ganzen Weite Raum ausgebreitet, und durch den Stoß des elementar Feuers wird es in eine gerad linck, te Bewegung gesetzt: Hier ist das Licht ein Element welches durch Hülffe des acidi pinguis gesäffelt, und durch die Ausdehnung dieser fingirten Säure wird es wieder in Freyheit gesetzt, u. d. m. Was ist wohl nöthiger als neue Versuche anzustellen um aus solchem Labyrinth aus zukommen? Ehe ich mir aber weiter in dieser Sache einlasse so bin ich schuldig zu erklären was ich durch das Wort Phlogiston, eigentlich verstehe.

Das Phlogiston.

S. 72.

1) Das Phlogiston ist ein wahres Element und ein ganz einfaches Principium *). 2) Es kan durch die

*) Es sind viele die da glauben das Phlogiston ist eine Verbindung das elementarischen Feuers, womit sie die Wärme benennen, mit einer karten Erde; Diese Erde ist nach Herr Baumes Meinung die Kieselichte, welche er vor die primordial Erde hält. Wenn diese Erde in Feuer geräth so scheidet sich die Hitze da von und gebet in die Luft. Verbindet sich dieses elementar Feuer mit der Luft, oder wird es nur darinnen zerstreuet? Warum kan man denn nicht aus der Hitze und Kiesel Erde Phlogiston zusammen setzen? Herr Baume sagt, das kohlichte Residuum der destillirten Oelen ist bey

die Anziehungskraft gewisser Materien von einem Körper in andern versetset werden; diese Körper leiden als denn wichtige Veränderungen, so daß sie nicht selten dadurch geschickt werden durch die Wirkung der zwischen ihren Theilchen sich sekenden Wärme oder Hitze in Fluß oder auch elastischen Dunst zugerathen: und in dieser Absicht ist es die Haupt-Ursache zum Geruch. 3) Sehr oft bringet es die Theilchen der Körper in solche Stellung, daß diese entweder alle, oder nur gewisse Lichtstrahlen auch wohl gar keine, anziehen. 4) Bey dem Übergange von einem Körper in den andern theilet es ihm weder Licht noch Hitze mit. 5) Mit der Feuerluft aber gehet dieses Element in eine so zarte Verbindung ein, daß es sehr leicht durch die zarresten Öffnungen aller Körper dringet. Es entsetset nemlich aus dieser vereinigung die Materie des Lichts so wohl als auch die Materie der Wärme. Bey allen diesen Verbindungen, untergehet das Phlogiston nicht die geringste Aenderung, und kan aus der letzten Verbindung wieder von neuen geschieden werden. Vor sich allein, kan das Phlogiston unmöglich erhalten werden, denn es scheidet sich

§ 2

nahe rein Phlogiston. Wenn eine solche zarte Kohle verbrannt so restirt nur überaus wenig Erde: Es ist unbegreiflich wie so wenig Erde solte können eine solche Menge Hitze oder elementar Feuer, absorbiren; Denn was hier nach dem verbrennen fehlet ist das Gewicht der Hitze. Allein, wieget denn die Luft Säure nichts, die sich in so großer Menge von dieser Kohle unter dem verbrennen scheidet?

sich von feinen Körper, wie so es auch mit ihnen verbunden, woferne nicht ein anderer zugegen, welcher es unmittelbar berührt.

Die Feuer fangende Körper.

§. 73.

Diejenige Körper welche brennbare genennet werden, sind entweder hart, weich oder flüßig. Sie her gehören Schwefel, Steinkohlen, Zink, Bernstein, Wachs, Camphert, Oele, Weingeist. m. m. Das Phlogiston ist in diesen Körpern in einer großen Menge zugegen, doch eben nicht sehr fest mit ihnen verbunden. Eine Menge von Erfahrungen scheinen zu beweisen daß das saure Grundwesen eigentlich diejenige Materie ist, wo mit das Phlogiston in eine mehr und weniger feste Verbindung zu gehen, aufgelegt ist. Den Einwurf, welchen man daß wegen in Ansehung der Metallischen Erden zu machen berechtiget ist, scheint mir von keiner Erheblichkeit zu seyn; Ich sehe daß die Säure des Arsenicks mit ein wenig Brennbaren das Ansehen einer Erde erhält, und mit mehr die Gestalt eines Reguli bekommt. (§. 41.). Wie, wenn ich glaube das alle Metallische Erden, ja alle Erden, unterschiedene Arten von Säuren sind? Das Wasser ist die durch die Wärme flüßig gemachte Haupt Erde. Sie ist es welche die Säuren fixirt, obgleich beide flüchtig sind. Die Phosphorische Säure ist flüchtig. Man siehet dieses wenn der Phosphorus in einem verschlossenen Glase verbrant wird, die

die Säure setzt sich alsden im Glase allenthalben an, und kan durch ein brennend Licht von der einen Seite auf der andern sublimiret werden, komt aber Wasser dazu so kan dieses Acidum glüh Hitze aushalten ohne weg zu rauchen. Die rauchende Vitriol: Säure, die rauchende Salpeter: und Salz: Säure ja auch der concentrirte Eßig werden alle durch Wasser etwas fixirt. Von denjenigen Säuren welche eigendlich mit den wäßerichten Dünsten so fixirt werden, daß sie den Nahmen Erde verdienen, kennen wir bis jezo nur eine; dieses ist die Flußspats: Säure, sie ist es welche mit den Wässers Dünsten die Kiesel Erde zu wege bringet; eine Erde, deren Bestand Theile wieder aufzulösen die Chemie noch nicht gekommen ist. So ist es auch mit den andern Erden beschaffen. Die Eigenschaften der metallischen Erden das Brennbare anzuziehen, muß bloß auf der Natur ihrer Säuren beruhen; die vitriolische, Salpeter und Phosphorische Säuren ziehen solches stark, die Salz und Flußspat Säure ziehen solches kaum merklich, daß wegen die Kiesel Erde auch keine Verwandtschaft damit zu haben, befunden wird. Die Verbindung welche die meisten Erden mit den Säuren eingehen, ruhet bloß auf ein wenig Phlogiston womit diese Säuren oder Erden sehr genau verbunden sind. Der Braunkstein ist es welcher mir zu dieser Nachmassung Anseitung giebt, dieser hat vieles mit der Kiesel Erde gemein, ist auch in denen Erden unauslöschlich, komt aber ein Phlogiston in seine Mischung, so erhält er alle Eigenschaften einer absorbirenden

Erde. (§. 64.) Könnte man das an den Metallischen und anderen abforbtrenden Erden so fest sitzende Phlogiston auf eine vernünftige Art scheiden, so würden sie glaublich ihre saure Natur merklich offenbaren. Wer siehet nicht das hier ein weites Feld von neuen und schönen Versuchen vor uns stehet? doch ich sehe schon daß ich von meinen Vorsatz zu weit gekommen bin.

§. 74.

Die Oelichten Mischungen kennen wir ziemlich genau, wir wissen die Bestand Theile des Schwefels und Phosphori: Obgleich die Nachkünstlung der animalischen und vegetabilischen Oelen sehr schwer hält, so sind doch deren Bestand Theile klar vor Augen, und man wird nach einer vernünftigen Ueberlegung bald finden, daß solche durch Chemische Kunst zusammen zu setzen, eine schwere Aufgabe ist. Wir finden bey einer genauen und gänzlich Zerstörung solcher Oele, nichts anders als Phlogiston, Luft-Eäure und Wasser. Zwar glaubt man daß sie eine dem Eßig gleichende Eäure in sich enthalten, welche man auch durch die Destillation in geringer Menge aus ihnen heraus holen kan; da aber dieses Acidum noch weiter zu zerstöhren ist, und man alsden auch nichts anders als Wasser, Luft-Eäure und Phlogiston erhält, auch ist zu glauben daß solche Eäure während der Destillation aus bemelten Bestand Theilen sich leicht zusammen setzen kan, und ohne dem noch niemand aus den vegetabilischen Eäuren und Phlogiston ein Oel zusammen gesetzt hat, so glaube ich daß man solche

comes

componirte Eäure als ein Bestand Theil der Oele anzugeben keine Ursache habe. Warum aber können wir solche Oele nicht so wohl wie den Schwefel zusammen setzen? Wenn das Phlogiston mit der Luft Eäure sich verbinden soll, so muß dazu ein Körper angewendet werden der Phlogiston bey sich führt: wolte man hierzu einen solchen erwdhlen, welcher das Phlogiston stärker, als die Luft-Eäure solches anhält, so wurde man sehr ungeschickt handeln: die Phosphorische, Bitriolische, Salpeterische Eäure, Metallische Erden und Feuer Luft, sind alle solche, welche die Kohlen und Oele decomponiren, und in diesen letzteren ist das Phlogiston mit der Luft-Eäure verbunden: die in diesen oelichten Körpern vorhandene mehr und wenigere Erde, ist nur bloß als zufällig anzusehen, denn so wenig als Erde zu dem Schwefel und Phosphoro nöthig, eben so wenig ist sie auch hier nöthig. Wie schwer muß also diese zusammensetzung seyn! Genug ihre Bestand Theile sind Phlogiston, Luft-Eäure und Wasser.

Das Feuer.

§. 75.

Das Feuer ist derjenige bekante mehr und weniger hitzende und mehr und weniger leuchtende Zustand, gewisser Körper in welchen sie durch Hülffe der Luft gerathen, nachdem sie vorher einen gewissen Grad von Hitze empfangen haben; bey welchem Zustande sie in ihre Bestand-Theile aufgelöset und gänzlich zerstöhret

werden, wobei auch ein besonderer Theil der Luft als Lemahl verlohren geht.

Anm. 1. Hieraus erhellet zugleich, daß das Glühen, der Steine, Erden, Salze m. m. kein Feuer kan genennet werden, weil die Luft hier durch, außer der ausdehnung keine Aenderung leidet, auch solches Glühen ohne Luft geschehen kann.

Anm. 2. Die Hitze und Wärme kan man also auch nicht Feuer nennen, weil solche ohne Luft auf vielerley Art kan hervor gebracht werden: Selbstige Beschaffenheit hat es mit der Schwefel leber, einigen Oelen, Wein, Del Gerniß, Eisenfeil, m. m. Diese bringen zwar durch Flüsse der Luft eine Wärme hervor und wobei ein Theil Luft auch wirklich verlohren gehet (§. 51.). Da aber hier das Licht fehlt, so kan ihnen der Name Feuer nicht beygelegt werden.

Anm. 3. Das Leuchten gewisser Arten Steine, wenn sie erhitzt werden, der Bononische und Balduinische Phosphorus, das electrische Licht und Sonnen Licht, sind ebenfals nicht als Feuer anzusehen, weil die Luft hier gleichfals keine Aenderung untergehet, auch solches in Luft leeren Raum geschehen kan. Da hingegen ist der Urin: Phosphorus ein wahres Feuer, denn erleuchtet, ist warm, wird zerstreuet und absorbiret Luft. Keines von diesen geschieht in verborbener oder ohne Luft. Es ist unrecht geredet wenn man sagt: das Wasser besthet aus Eistheilchen und Feuer, das in den Körpern verschlossene Feuer, das Sonnen Feuer, u. d. g. mehr.

§. 76.

§. 76.

Nun will ich meine aus vorhergehenden Versuchen hergeleitete Theorie, von der Entzündungs Art des Feuers und denen dabey sich zeigenden Erscheinungen, beschreiben, und solche dem Urtheile meiner Leser überlassen.

1) Einem jedweden brennbaren Körper muß erstlich eine gewisse Menge Hitze mitgetheilet werden, um in die feurige Bewegung zu gerathen a).

§ 5 2)

a) Da die Hitze ein sehr harter, elastischer und flüßiger Körper ist so dringt sie in die Zwischen Räumchen dieser brennbaren Körper und hebet ihren Zusammenhang auf, die Oele werden als den in einen Rauch verwandelt, dadurch erhält die Luft Gelegenheit solche in mehreren Punkten zu berühren, und seliglich wird der Anfang zu deren Zerschrung gemacht. Je schwächer die Bestandtheile der brennbaren Körper zusammen hängen, je weniger Hitze wird erfordert um die Entzündung hervor zuerregen, der Phosphorus gebraucht nur wenig Wärme. Ich schnitte etwa eine Drachma Phosphorus in kleine Stücke um zu sehen, ob das Leuchten dieses Körpers auch wirklich eine größere Wärme hervorbringt als die Luft bey sich fähret: darauf setzte ich die Kugel des Thermometers mitten in diese Ströken des Phosphori. Der Experimentus fing anzusteigen und nach Verlauf einer viertel Stunde entzündete sich der Phosphorus. Ein Stüdt Phosphorus entzündet sich nicht von selbst, es müssen also die vielen Flächen welche eine größere Menge Phosphorus der Feuer Luft mittheilen, auch mehrere Wärme hervor bringen, daher ist solche Entzündung leicht zu

2) Als denn ist er geschickt sein Phlogiston fahren zulassen, bloß nur eine Materie zugegen, welche eine stärkere Anziehung zum Brennbaran als diejenige hat, womit es vorher verbunden ist. *b*).

3) Geschicht: solche Erbitzung in der freyen Luft, so hat die alda vorhandene Feuer-Luft, eine stärkere Anziehung. *c*).

4) So gleich muß das Feuer-fangende Principium hervortreten, sich mit dieser Feuer-Luft verbinden und aus seinem Gefängnisse befreyet werden. *d*).

5)

erklären. Der flüchtige Aether des Vitriols entzündet sich wenn man ein glühend Eisen darüber hält; ebenso verhält sich die vom Eisen oder Stuck, durch die Vitriolische Säure, entstehende brennende Luft. Der Schwefel gebraucht weniger Hitze als die fetten Oele. Das in der Luft vorhandene Wasser ist die Haupt-ursache zur Entzündung des Phosphori, wovon weiter hin.

b) Ist das Phlogiston mit der Luft: Säure verbunden, so sind die phosphorische, salpeterichte, und Arsenick-Säure, metallische Erden, m. m. solche, welche der Luft: Säure das brennbare rauchen: doch wird in diesem Falle weder Hitze noch Licht erzeugt.

c) Daß die Feuer Luft eine sehr starke Verwandtschaft mit dem allgemeinen Phlogiston hat, habe ich auf sehr vielen Stellen in dieser Abhandl. gezeigt.

d) Da denn notwendig die Luft: Säure wenn es

5) Aus dieser Verbindung wird die Hitze zusammen gesetzt, welche der verdorbenen Luft anhänget, solche ausdehnet und nach den hydrostatischen Gesetzen in die Höhe steigt. *e*). 6)

Oele und Kohlen sind, die Vitriol Säure, wenn es Schwefel ist, die Urin Säure, wenn es Phosphorus ist, und die Metallischen Erden wenn es Metalle sind, von dem Phlogiston befreyet werden, ob gleich nur selten in ihrem reinsten Zustande. Die Vitriol-Säure behält so viel da von das der flüchtige Schwefel Spiritus erzeugt wird. Die Arsenick Säure behält, nach dem der Regulus verbrannt, so viel Phlogiston als um Arsenick zu seyn nothig ist; (Was ist es denn Wunder das die Arsenick Säure die Hitze decompouiret und zu Arsenick wird (§. 41.)? Sollte man wohl zweiffeln ob die Vitriol Säure durch die Hitze in eine flüchtige Schwefel-Säure verwandelt wird?) Die metallischen Salze behalten gewiß auch etwas Brennbares zurück.

e) Sie hängt mit der verdorbenen Luft zusammen (§. 56. m.) Denn so viel als Feuer Luft da mit vermischet war, so viel hat sich auch mit dem Phlogiston verbunden; samlet man die Luft die durch glühende Kohlen streicht, so wird man ein brennend Licht so gleich darin auslöschen sehen. Die Hitze oder Wärme wird zwar nicht allemahl erklich aus diesen zweyen Bestand Theilen zusammen gesetzt, sondern sie ist schon vorher in den meisten wo nicht allen Körpern vorhanden; wer will aber glauben daß in den oelichten Mischungen, so viel Hitze, als man nach dem sie in die feurige Bewegung gerathen, fühlen kan, enthalten ist? Diejenige allein welche, ohne daß die Luft dazu nothig ist, auf irgend

6) Raum ist diese Hitze erzeugt, so wird der brennbare Körper da durch noch weiter als im Anfange aus gedehnet und sein Phlogiston noch mehr entblößet. f).

7)

eine Art hervor gebracht wird, ist es, welche bereits in den Körpern zuwegen, und dieses auf zweyerley Art: Einmal füllt sie die Lücken zwischen Räumen der Körper aus, in welche sie sich gleichsam wie in die Lücken Haarröhrchen einbringen. Zum andern, ist sie auch mit gewissen Körpern verbunden und macht ein Bestand Theil derselben aus; wovon weiter hin. Die Hitze welche sich in den zwischen Räumen aufhält, ist gänzlich unwirksam, weil die Anziehungskraft der Materie selbst an ihrer Elasticität hinderlich ist, zu malen alle Erfahrungen zu zeigen scheinen, daß alle Wirkungen welche die Hitze an den Körpern zu wege bringet, bloß der Ausdehnung zu zuschreiben ist. Diese eingeschlossene Wärme läßt sich auf zweyerley Art davon trennen, entweder müssen die Lücken Öffnungen noch dichter gemacht werden; solches geschieht durch eine gegenseitige Reibung zweyer Körper, durch die Reibung und Stämmung der Metalle. Muß nicht die Wärme hervor treten wenn die zwischen Räume durch die hin und her Bewegung der Metalle, auf der einen Seite geöffnet wird auf der andern aufzunehmen gedrückt werden? oder auch, müssen die partes integrantes der Körper von ein ander getrennet werden; solches geschieht zum Theil durch die Gährung und Gährung und durch chemische Auflösungen.

f) Je mehr die Hitze zunimmt je zarter werden

7) Die Feuer Luft kommt als den mit mehr Phlogiston in Berührung, sie verbindet sich also ihrer Natur nach mit einer etwas größern Menge und hieraus wird als den die strahlende Hitze hervorgebracht. g).

8) Und in eben diesem Augenblicke, werden die Bestandtheile des brennbaren Körpers durch die noch mehr überhand nehmende Hitze dermaßen aus ein ander gesetzt, daß die in beständigem Streben hinzu fahrende Feuer Luft das Phlogiston in noch größerer Menge anziehet und (o wunderbares Phänomen!) alsdenn wird hieraus die höchst elastische

die Theile aufgelöst, die Feuer Luft trifft mehrere Klüften an und kommt also mit mehr Phlogiston in Berührung.

g) Sehen wir nicht das die Vitriolische Säure in der Verbindung mit wenig Phlogiston zum Schwefel Epistritus und mit mehr zu Schwefel wird? die Arsenische Säure hat die nehmlich Eigenschaft, die Salpeter Säure auch, die Metallischen Erden zeigen eben dieses, und der Braunkstein wird mit etwas Phlogiston zu einer Art asphorbirender Erde und mit mehr zum Regulus. Die Feuer Luft ist eben diesen Gesetzen unterworfen.

sche Materie, das Licht, zusammen gesetzt, welches, nach dem die Menge des brennbaren ist, auch unterschiedliche Farben hat. b).

§. 77.

b) Wenn endlich die in großer Menge erzeugte Hitze die aller kleinste Theilchen der Oelichten Körper so weit aus ein ander getrieben daß sie keine mehrere Hitze annehmen fähig sind, so ist leicht zu errathen, daß auch die Bestand Theile selber von ein ander getrennet werden: dieses kan so viel leichter geschehen, da hier eine Materie zugegen welche das Phlogiston in großer Menge an sich zu ziehen im Stande ist; die Feuer Luft, welche als ein Stroh im Grunde ist; die Luft, nunt so viel von dem Phlogisto an sich, als um Licht zusammen zu sehen von nöthen ist. Da aber das Phlogiston die Feuer Luft in allen Punkten nicht genau genug, wegen der mit in der Flamme sich befindenden und vom Phlogisto verlossenen Säure, berühren kan, so muß auch die Feuer Luft mit verschiedenen Portionen Phlogiston (ob wohl der Unterschied nur von sehr wenigen mehr und wenigere Eideuchen entsteht) verschiedene Eigenschaften annehmen und uns in sonderheit verschiedene Farben zeigen, wenn sie durch das Dris- ma zertheilet werden.

Alle diese Erscheinungen, nemlich die Hitze, Strahlende Hitze und Licht, werden so geschwind auf ein ander folgend hervor gebracht, daß noch nicht ein Augen- blick verfliehet so sind sie da und im andern Augen- blicke sind sie wieder, so zu sagen, verschwunden und von

§. 77.

Was das Leuchten einiger Stein Arten, nachdem sie gerieben oder erhitzt worden, betricffe, so scheint mir sehr wahr.

neuen wieder so wohl Hitze als Licht, hervor gebracht. Je mehr die Luft zusammen gedruckt ist, je dichter ist auch die Feuer Luft, daher berührt solche den brennbaren Körper in mehreren Punkten und demnach wird auch mehr Hitze und Licht erzeugt, seltsam muß auch der brennbare Körper eher in Asche verwandelt werden: Ein starker Aufzug und Blasebalg zeigen dieses. Wenn nicht viel Phlogiston in einer oelichten Mischung zugegen das die Feuer Luft damit kan gleichsam saturirt werden, so ist gemeinlich das Licht blau gefärbt, solches sieht man an der Kohlen Flamme, brennenden Luft, Schwefel und Spiritus Vini. Gewisse in der Flamme befindliche fremde Dünste, scheinen gewisse Arten von Licht anzuziehen. Sollte wohl der Kuvffer, rauch alle Arten Lichtstrahlen die grünen ausgenommen und das mineralische Laugen: Salz alle ohne die gelben, anziehen. u. s. f.?

Herr Meyer und mehrere glauben zwar daß das Licht bereits in den brennbaren Körpern vorhanden und bey deren Zerstörung wieder zum Vorschein komme. Allein meine mit dem Lichte angestellte Versuche sind das gegen, und folgende zeigen eben dieses: Wenn ich, zum Beweise, sehe, daß das Feuer Eulphuris sich in der freien Luft ohne angebrachte Wärme zerstöhret, dabey aber kein Licht getwahr werde, das Licht aber bey seiner allerzartersten Ausdehnung dennoch im Finstern ziemlich sichtbar ist, so bekomme ich Anleitung zu glauben, daß

wahrscheinlich zu seyn, daß das Licht auch erstlich zusammen geleget wird. Es ist nicht zu zweifeln, daß in dem Kaltfluß-Epate und mehrere Arten etwas Phlogiston sich aufhalte, wenn solche Steine nun erhitzet werden, entweder durch das Feuer oder Hitze, so verbindet das Phlogiston sich mit dieser Hitze, und folglich bekommt die Feuer Luft mehr Phlogiston, daraus wird alsdenn das Licht zusammen gesetzt. Denn es ist gleichviel ob die Feuer Luft so viel Phlogiston auf ein mal anziehet als um Licht zu machen erfordert wird, oder, ob die Hitze etwas mehr Phlogiston um eben dieses so zarte elastische Wesen zu sammen zusehen, anziehet. Hieraus ist zu gleich offenbar, warum solches Licht auch in Luft leeren Raum entsethet und der Fluß Epate im heißen Wasser

flücht

das Licht bey der Verbrennung des Schwefels etwas ausfälliges ist.

Ich werde in dieser Sache noch weit gewisser, wenn ich sehe, daß der Schwefel von der rauchenden Salpeter-Esäure in der Digestion mit einer Esserwesens gänzlich aufgelöset wird; Sieben kommt auch kein Licht zum Vorschein. Laßt man die Auflösung abrauchen, so restiret ein concentrirtes Bitriol Oel. Da der Phosphorus selber, auf selbige Art mit der rauchenden Salpeter-Esäure behandelt, löst sich sehr leicht auf, auch ohne mitgetheilte Wärme, wobey gleichfalls kein Licht sich zeigt. Es restiret, auch hier nach der Abrauchung, die reine Urin-Esäure.

leuchtet. Wäre dieses Licht schon in solchen Steinen vorhanden, so müßte solches, wenn sie aufgelöst werden, sichtbar werden. Ist dieses Phlogiston durch die Hitze ausgezogen, so ist das Leuchten auch zu Ende, daher man, nachdem der Fluß-Epate etwas gegählet und wieder kalt geworden, kein Licht durch angebrachte Hitze wieder zum Vorschein bringen kan.

Da der Diamant in verschlossenen Gefchirren durch anhaltende Hitze gänzlich verfliehet, sohe wehl die Hitze sich mit der mangel Phlogiston, welches der Diamant bey sich führen muß, gleichfalls verbinden und in Lichts Gestalt solches heraus treiben? Das selbe Licht welches man während der Calcination an ihm erblicket scheint dieser Meinung Gewicht zu geben.

Hetreffend den Salpetrischen und Phosphorischen Phosphorus, so ist wehl das wahrscheinlichste daß diese Körper Licht von der Sonnen oder Feuer anziehen. Die Ursache kan ich in nicht anders suchen als in einer gewissen Größe derer porösen Löffnungen, in welchen die Licht Theilchen ein dringen und von der Körper Materie nicht sehr fest angezogen werden, wenn die in diesen Körpern vorhandene Salpeter Säure oder Schwefel etwas beytragen können. Die Wärme, welche notwendig etwas gröber als das mit mehreren Phlogisto so sehr elastisch gemachte Licht, seyn muß, dringer also in selbige ein, weil sie wegen mehrerer Dichtigkeit stärker angezogen wird,

❸

wird, und treibt demnach das Licht wideran. Je mehr Wärme auf ein mal in diese zarte Mächchen eindringet, je geschwinder wird das Licht ausgegessen, je heller leuchtet der Phosphorus. Daher sehe ich die Ursache, warum diese Phosphor, wenn ich sie etwas erhitzt habe, das Licht nicht anziehen so lange sie heiß sind, weil alsdenn die besondern Öffnungen von Hitze aufgefüllt sind. Die Heuchrigkeiten haben die nemliche Wirkung.

§. 78.

Ein Stein ins Feuer gesetzt wird erstlich heiß und alsdenn glühend. Er zieht also vom Feuer nicht allein Hitze sondern auch Licht an sich. Das Licht welches im Anfange zugleich mit der Hitze in das Eisen oder Stein dringet, wird durch die Anziehung der Materie des Eisens in Wärme verwandelt, bis alle Öffnungen mit Hitze angefüllt sind, als den werden die Pori mehr ausgedehnet, es entstehen zarte Öffnungen, in welche das Licht eindringet und durch noch mehr hinzukommen. Des gleichsam eingepreßt wird und welches in Hitze zu verndern die Materie des Steins seine Auflösung mehr übrig hat; es sitzet also das Licht sehr fest und kan, wenn der Stein aus dem Feuer komt, sehr leicht wieder ausströmen; dieses geschieht auch; wenn man aber auf irgend eine Art die Hitze, nach dem dieser Stein aus dem Feuer gekommen, sogleich wegnimmt, so verfliehet sich das Licht weit geschwinder. Man umgebe ein glühendes

hendes Eisen d. Er. mit wasser, so zieht solches die Hitze geschwinder an sich. Ich sehe, dieses zieht Eisen hält sich in der Luft $\frac{1}{4}$ Stunde glühend, so hält es sich in wasser nicht eine Minute glühend, da doch das Wasser das Licht nicht sonderlich stärker als die Luft solches anziehet. Die Ursache ist diese: so bald das Wasser die Hitze von der äußern Fläche des glühenden Eisens angezogen, so zieht solche Fläche so gleich das Licht wieder an und verwandelt es in Wärme, so wie es im Anfange geschah als der Stein oder Eisen in das Feuer kam.

§. 79.

So bekannt es ist Funden aus dem Stahl durch Hülfe eines harten Steines zu schlagen, so unbekant ist auch die rechte Ursache dieser Veränderung. Ich werde ferner hin Erfahrungen zeigen, daß im Eisen eine Menge Hitze verborgen, welche in dessen Zwischenräumen eingedrungen ist. Wenn man zufolge dieses von dem Stahl ein sehr hartes Eisen durch einen sehr feinen und harten Stein sehr eilig abgerissen wird, so wie so gleich die dazwischen sitzende Hitze hervor, welche zum Theil diesem abgeschlagenen Eisen anhängt, das Feuer, wozu welches, wie bekannt, im Eisen in großer Menge zu gegen, wird da durch in den Zustand gesetzt sich mit einem Körper welches es stärker als die Eisen Erde anziehet, zu vereinigen, es trifft auch hier so gleich die Feuer Luft an, diese vermehret die Hitze dermaßen daß dadurch noch mehr Phlogiston entlocket und folglich auch das

das Licht zusammen gesetzt wird, mit einem Wert, das Stahl-Erzklein erzündet sich. Alle diese Erscheinungen folgen in einem Augenblicke auf ein ander. Gölte ein solcher Funken auf einen lodern und leicht Feuer fangenden Körper, so erhitze er die Stelle auf welche er fällt, da durch wird dessen Phlogiston gleichfalls los, von der Feuer Luft angezogen und in Feuer gesetzt. Ist solches glühende Erzklein Stahl etwas größer, so wird die in der mitte noch ein geschlossene Hitze durch die äußere aus gedehnet, und da der Gegenstand von einem so kleinen Eisen Erzklein auch nur sehr klein seyn muß, so wird es da durch von ein ander geschossen und in noch kleinere Funken zertheilt. Dieses sind die auf die Feinsten fahrende Funken welche man beim Feuer sehen so oft gewahr wird. Ich sage solches Erzklein Stahl muß sehr eilig abgeschlagen werden; Es ist leicht zu achten wenn dieses langsamer geschieht, so wird die aus dem Zwischen Raum hervor tretende Hitze von dem Stein so wohl als von gangen Stahl Stücke gleich wieder angezogen, als Körper welche die Luft an Dichtigkeit weit übertreffen, und folglich kan das Phlogiston nicht genug gelöst werden um sich mit der Feuer Luft zu verbinden.

S. 80.

Ich hatte lange gemünset etwas von dem vor sich präcipitirten Mercurio zu haben, um zu sehen ob er auch wählender Reduction mit bloßer Hitze eine Feuer Lust her-

hergeben würde. Endlich bekam ich etwas von meinem sehr werthen Freunde dem Herrn Medicinæ Doctor H. Gahn. Dieser so genannte Präcipitat, hatte des Ansehen von kleiner dunkel rothen dem Zinnober ähnlichen Erystallen. Da ich nun wuß daß der Mercurius in der Calx Chure nicht aufzulösen, es sey denn daß er sein Phlogiston verliere, welches durch eine Auflösung in der Salpeter oder Vitriol Säure gelöstet, und auch die Ursache ist warum unter einer Mischung von Calciniten Vitriol, gemeines Salz und Quecksilber, Salpeter seyn muß. Daher goß ich auf einem Theil dieses rothen Präcipitates, Salz Chure: die Auflösung kam bald zu Stande und wurde etwas heiß, ich ließ sie bis zur trockene abrauchen und vermehrte die Hitze; es sublimirte sich alles und entstand ein rechter corrosivischer Sublimat. Folglich ist dieser durch bloße Hitze gemachte Präcipitat, ein calcinirter Mercurius. Darauf legte ich den andern Theil dieses Präcipitates in einer kleinen gläsernen Retorte, vor welche ich eine leere Blase gebunden hatte in des Feuer. So bald als die Retorte zu glühen anfang, wurde die Blase aus gedehnet, und so gleich stieg der reducirte Mercurius in dem Hals. Es stieg hier kein rother Sublimat auf, wie bey dem jetzigen Kalk welcher mit Acido nitrî bereitet zu geschehen pfleget. Die erhaltene Luft, war eine reine Feuer Luft. Dieses ist ein besonderer Umstand, daß die Feuer Luft welche vorher in einer langsamten Calcination dem Mercurio sein Phlogiston entzogen, ihm eben

dieses Phlogiston wiederaufhebet, bloß nur der Kalk im anstehen geräth. Doch wir haben mehrere dergleichen Erscheinungen, wo die Hitze die Anziehung kräftig zwischen Körpern gleichfalls verendert.

Vom Pyrophoro.

§. 81.

Die Entzündung dieses wunderlichen chemischen Productes, hat um deutlich erklärt zu werden schon manchen vergebliche Mühe verursacht. Sie kennen zwar darinnen überein: daß hier eine Materie vorhanden sey, welche sich an freyer Luft erhitze, so, daß die im Pyrophoro befindliche Kohle sich entzündet muß: man meint daß eine concentrirte Vitriol-Säure die Ursache dieser Erhitzung sey, weil Feuchtigkeiten diese Entzündung befeuchten, und ohne diese Säure kein Pyrophorus entstehen kan. Allein, kan man auch eine reine Vitriol-Säure ohne mit Phlogiston verbunden zu seyn, im Pyrophoro beweisen? und was ist die Ursache daß ein Vitriol-Oel mit wasser sich erhitzt? und warum geschieht nicht die geringste Erhitzung, wenn der Pyrophorus in einer verdorbenen Luft, welche da bey feuchte ist, geleset wird, da doch die Vitriol-Säure in solcher Luft, wenn Wasser zu kommt, sich erhitzt? Wir wollen sehen ob meine da mit angestellte Erfahrungen diese so artige als wunderliche Erscheinung erklären werden. Ich hatte Ethen mit Vitriol-Oel tractirt um Alaun zu machen, ich bekam auch ohne zugesetztes Alkali etwas Alaun: es restirte aber ein dickes Magma welches nicht aufzulesen rehte. Ein Theil von

von diesem Stesdus gebrauchte ich also einen Pyrophorum aus zu machen: Als ich ihn nun nach gewöhnlicher Art calcinirt hatte, fand ich mit verwundern daß er weder in der freyen Luft sich entzündete, noch die geringste Wärme hervorbrachte. Darauf nahm ich den andern Theil, setzte etwas weinsein Alkali zu, und calcinirte es nach gewöhnlicher Methode; da bekam ich einen solchen Pyrophorum. Ich lernete also erslich, daß ein fixes Alkali zu dessen Entzündung notwendig sey, welches sich mit dem erzeugten Schwefel verbinden muß, und also der Hepar sulphuris die Haupt-Sache bey diesem Producte aus mache. Zwar war mir bekannt daß die Schwerel Leber sich in der Luft nicht erhitzt, ich glaubte aber wenn sie mit der porösen Alaun-Erde im Pyrophoro gemischt ist, daß sie sich mercklich erhitzen könnte. Ich mißte also eine starke Auflösung von Schwerel Leber mit gekanten Alaun und calcinirte es stark in verschlossnem Glase; Allein nachdem es kalt geworden fand ich daß er sich an der Luft gleichfalls nicht erhitzte. Ich widerholte diesem Versuch noch mal kloss mit dem Unterscheid daß ich etwas Kohlenstaub mit darunter mischte: und siehe da, nach wellender Calcination hatte ich einen guten Pyrophorum! Hiermit schloß ich also daß nicht allein ein Hepar, sondern auch eine Kohle bey sammen seyn müssen. Darauf mißte ich zart geriebenen Tartarum vitriolatum einen Löffel voll mit drey gleichfalls zart geriebene Kohlen, und calcinirte diese Mischung nach gewöhnlicher Art mit starken Feuer.

C.1 Übersetzung in Lateinische Buchstaben

Hier ist die Wärme das Elementarische Feuer: Dort ist es eine Wirkung des Feuers: Hier ist das Licht das reinste Feuer und ein Element: Dort ist das Licht schon in dem ganzen Welt Raum ausgebreitet, und durch den Stoß des elementar Feuers wird es in eine gerade linichte Bewegung gesetzt: Hier ist das Licht ein Element welches durch Hülffe des acidi pinguis gefässelt, und durch die Ausdehnung dieser fingirten Säure wird es wieder in Freyheit gesetzt, u. d. m. Was ist wohl nöthiger als neue Versuche anzustellen um aus solchem Labyrinth aus zukommen? Ehe ich mir aber weiter in dieser Sache einlaße so bin ich schuldig zu erklären was ich durch das Wort Phlogiston, eigentlich verstehe.

Das Phlogiston.

§. 72.

1) Das Phlogiston ist ein wahres Element und ein ganz einfaches Principium [1]. 2) Es kan durch die Anziehungs kräfte gewißer Materien von einem Körper in andern versetzt werden; diese Körper leiden als denn wichtige Verenderungen, so daß sie nicht selten da durch geschickt werden durch die Wirkung der zwischen ihren Theilchen sich setzenden Wärme oder Hitze in Fluß oder auch elastischen Dunst zugerathen: und in dieser Absicht ist es die Haupt-Ursache zum Geruch. 3) Sehr oft bringet es die Theilchen der Körper in solche Stellung, daß diese entweder alle, oder nur gewisse Lichtstrahlen auch wohl gar keine, anziehen. 4) Bey dem übergange von einem Körper in den andern theilet es ihm weder Licht noch Hitze mit. 5) Mit der Feuer-Luft aber gehet dieses Element in eine so zarte Verbindung ein, daß es sehr leicht durch die zartesten Öffnungen aller Körper dringet. Es entstehet nemlich aus dieser vereinigung die Materie des Lichts so wohl als auch die Materie der Wärme. Bey allen diesen Verbindungen, untergehet das Phlogiston nicht die geringste Aenderung, und kan aus der letzten Verbindung wieder von neuen geschieden werden. Vor sich allein, kan das Phlogiston unmöglich erhalten werden, denn es scheidet

[1] Es sind viele die da glauben daß Phlogiston ist eine Verbindung das elementarischen Feuers, womit sie die Wärme benennen, mit einer zarten Erde: Diese Erde ist nach Herr Baumes Meinung die Kieselichte, welche er vor die Primordial Erde hält. Wenn diese Erde in Feuer geräth so scheidet sich die Hitze da von und gehet in die Luft. Verbindet sich dieses elementar Feuer mit der Luft, oder wird es nur darinnen zerstreuet? Warum kan man denn nicht aus der Hitze und kiesel Erde Phlogiston zusammen setzen? Herr Baume saget, das kohlichte Residuum der destillirten Oelen ist bey nahe rein Phlogiston. Wenn eine solche zarte Kohle verbrennet so restiret nur überaus wenig Erde: Es ist unbegreiflich wie so wenig Erde solte können eine solche Menge Hitze oder elementar Feuer, absorbiren; Denn was hier nach dem verbrennen fehlet ist das Gewicht der Hitze. Allein, wieget denn die Luft Säure nichts, die sich in so großer Menge von dieser Kohle unter dem verbrennen scheidet?

sich von keinen Körper, wie los es auch mit ihnen verbunden, woferne nicht ein anderer zugegen, welcher es unmittelbar berührt.

Die Feuer fangende Körper.

§. 73.

Die jenige Körper welche brennbare genennet werden, sind entweder hart, weich oder flüßig. Hie her gehören Schwefel, Steinkohlen, Zinck, Bernstein, Wachs, Camphert, Oele, Weingeist. m. m. Das Phlogiston ist in diesen Körpern in einer großen Menge zugegen, doch eben nicht sehr fest mit ihnen verbunden. Eine

Menge von Erfahrungen scheinen zu beweisen daß das saure Grundwesen eigentlich diejenige Materie ist, wo mit das Phlogiston in eine mehr und weniger feste Verbindung zu gehen, aufgeleget ist. Den Einwurff, welchen man deß wegen in Ansehung der Metallischen Erden zu machen berechtiget ist, scheint mir von keiner Erheblichkeit zu seyn; Ich sehe daß die Säure des Arsenicks mit ein wenig Brennbaren das Ansehen einer Erde erhält, und mit mehr die Gestalt eines Reguli bekommt. (§. 41.). Wie, wenn ich glaube das alle Metallische Erden, ja alle Erden, unterschiedene Arten von Säuren sind? Das Wasser ist die durch die Wärme flüßig gemachte Haupt Erde. Sie ist es welche die Säuren figiret, obgleich beyde flüchtig sind. Die Phosphorische Säure ist flüchtig. Man siehet dieses wenn der Phosphorus in einem verschlossenen Glase verbrandt wird, die Säure setzet sich alsden im Glase allendhalben an, und kan durch ein brennend Licht von der einen Seite auf der andern sublimiret werden, komt aber Wasser dazu so kan dieses Acidum glüh Hitze aushalten ohne weg zu rauchen. Die rauchende Vitriol-Säure, die rauchende Salpeter- und Salz-Säure ja auch der concentrirte Eßig werden alle durch Wasser etwas figiret. Von denjenigen Säuren welche eigentlich mit den wäkrichten Dünsten so figiret werden, daß sie den Nahmen Erde verdienen, kennen wir biß jetzo nur eine; dieses ist die Flußspats-Säure, sie ist es welche mit den Wasser-Dünsten die Kiesel Erde zu wege bringet; eine Erde, deren Bestand Theile wieder aufzulösen die Chemie noch nicht bekommen ist. So ist es auch mit den andern Erden beschaffen. Die Eigenschaften der metallischen Erden das Brennbare anzuziehen, muß bloß auf der Natur ihrer Säuren beruhen; die vitriolische, Salpeter und Phosphorische Säuren ziehen solches starck, die Salz und Flußspat Säure ziehen solches kaum mercklich, deß wegen die kiesel Erde auch keine Verwandtschaft damit zu haben, befunden wird. Die Verbindung welche die meisten Erden mit den Säuren eingehen, ruhet bloß auf ein wenig Phlogiston womit diese Säuren oder Erden sehr genau verbunden sind. Der Braunstein ist es welcher mir zu dieser Muthmassung Anleitung giebt, dieser hat vieles mit der Kiesel Erde gemein, ist auch in denen Säuren unauflöslich, komt aber ein Phlogiston in seine Mischung, so erhält er alle Eigenschaften einer absorbirenden Erde. (§. 64.) Könnte man das an den Metallischen und andern absorbirenden Erden so fest sitzende Phlogiston auf eine vernünftige Art scheiden, so würden sie glaublich ihre saure Natur mercklich offenbaren. Wer siehet nicht das hier ein weites Feld von neuen und schönen Versuchen vor uns stehet? doch ich sehe schon daß ich von meinem Vorsatz zu weit gekommen bin.

§. 74.

Die Oelichten Mischungen kennen wir zimlich genau, wir wissen die Bestand Theile des Schwefels und Phosphori: Obgleich die Nachkünstlung der animalischen und vegetabilischen Oelen sehr schwer hält, so sind doch deren Bestand Theile klar vor Augen, und man wird nach einer vernünftigen Ueberlegung bald finden, daß solche durch Chemische Kunst zusammen zu setzten, eine schwere Aufgabe ist. Wir finden bey einer genauen und gänzlichen Zerstörung solcher Oele, nichts anders als Phlogiston, LuftSäure und Wasser. Zwar glaubt man daß sie eine dem Eßig gleichende Säure in sich enthalten, welche man auch durch die Destillation in geringer Menge aus ihnen heraus holen kan; da aber dieses Acidum noch weiter zu zerstören ist, und man alsden auch nichts anders als Wasser, Luft-Säure und Phlogiston erhält, auch ist zu glauben daß solche Säure während der Destillation aus bemelten Bestand Theilen sich leicht zusammen setzten kan, und ohne dem noch niemand aus den vegetabilischen Säuren und Phlogiston ein Oel zusammen gesetzet hat, so glaube ich daß man solche compomirte Säuren

re als ein Bestand Theil der Oele anzugeben keine Ursache habe. Warum aber können wir solche Oele nicht so wohl wie den Schwefel zusammen setzen? Wenn das Phlogiston mit der Luft Säure sich verbinden soll, so muß dazu ein Körper angewendet werden der Phlogiston bey sich führet: wolte man hierzu einen solchen erwählen, welcher das Phlogiston stärker, als die Luft-Säure solches anhält, so wurde man sehr ungeschickt handeln: die Phosphorische, Vitriolische, Salpeterichte Säure, Metallische Erden und Feuer Luft, sind alle solche, welche die Kohlen und Oele decomponiren, und in diesen letzteren ist das Phlogiston mit der Luft-Säure verbunden: die in diesen oelichten Körpern vorhandene mehr und weniger Erde, ist nur bloß als zufällig anzusehen, denn so wenig als Erde zu dem Schwefel und Phosphoro nöthig, eben so wenig ist sie auch hier nöthig. Wie schwer muß also diese Zusammensetzung seyn! Genug ihre Bestand Theile sind Phlogiston, Luft-Säure und Wasser.

Das Feuer.

§. 75.

Das Feuer ist derjenige bekante mehr und weniger hitzende und mehr und weniger leuchtende Zustand, gewisser Körper in welchen sie durch Hülffe der Luft gerathen, nachdem sie vorher einen gewissen Grad von Hitze empfangen haben: bey welchem Zustande sie in ihre Bestand-Theile aufgelöset und gänzlich zerstöhret werden, wobey auch ein besonderer Theil der Luft allemahl verlohren gehet.

Anm. 1. Hieraus erhellet zugleich, daß das Glühen, der Steine, Erden, Salze m.m. kein Feuer kan genennet werden, weil die Luft hier durch, außer der ausdehnung keine Aenderung leidet, auch solches Glühen ohne Luft geschehen kann.

Anm. 2. Die Hitze und Wärme kan man also auch nicht Feuer nennen, weil solche ohne Luft auf vielerley Art kan hervor gebracht werden: Selbige Beschaffenheit hat es mit der Schwefel leber, einigen Oelen, Lein, Oel Ferniß, Eisenfeil, m. m. Diese bringen zwar durch Hülffe der Luft eine Wärme hervor und wobey ein Theil Luft auch wirklich verlohren gehet (§. 51.). Da aber hier das Licht fehlt, so kan ihnen der Name Feuer nicht beygeleget werden.

Anm. 3. Das Leuchten gewisser Arten Steine, wenn sie erhitzt werden, der Bononische und Balduinische Phosphorus, das electriche Licht und Sonnen Licht, sind ebenfals nicht als Feuer anzusehen, weil die Luft hier gleichfals keine Aenderung untergehet, auch solches in Luft leeren Raum geschehen kan. Da hingegen ist der Urin-Phosphorus ein wahres Feuer, denn erleuchtet, ist warm, wird zerstöhret und absorbiret Luft. Keines von diesen geschiehet in verdorbener oder ohne Luft. Es ist unrecht geredet wenn man sagt: das Wasser bestehet aus Eiktheilchen und Feuer, das in den Körpern verschlossene Feuer, das Sonnen Feuer, u. d. g. mehr.

§. 76.

Nun will ich meine aus vorhergehenden Versuchen hergeleitete Theorie, von der Entstehungs Art des Feuers und denen dabey sich zeigenden Erscheinungen, beschreiben, und solche dem Urtheile meiner Leser überlassen.

1) Einem jedweden brennbaren Körper muß erstlich eine gewisse Menge Hitze mitgetheilet werden, um in die feurige Bewegung zu gerathen [1]

[1] Da die Hitze ein sehr zarter, elastischer und flüßiger Körper ist so dringet sie in die Zwischen Räumchen dieser brennbaren Körper und hebet ihren Zusammenhang auf, die Oele werden als den in einen Rauch verwandelt, dadurch erhält die Luft Gelegenheit solche in mehreren Punckten zu berühren,

und folglich wird der Anfang zu deren Zerstörung gemacht. Je schwächer die Bestand-Theile der brennbaren Körper zusammen hängen, je weniger Hitze wird erfordert um die Entzündung hervor zubringen, der Phosphorus gebraucht nur wenig Wärme. Ich schnitte etwa eine Drachma Phosphorus in kleine Stücke um zusehen, ob das Leuchten dieses Körpers auch wirklich eine größere Wärme hervorbringt als die Luft bey sich führet: darauf setzte ich die Kugel des Thermometers mitten in diese Stücken des Phosphori. Der Spiritus fing anzusteigen und nach Verlauf einer viertel Stunde entzündete sich der Phosphorus. Ein Stück Phosphorus entzündet sich nicht von selbst, es müssen also die vielen Flächen welche eine größere Menge Phlogiston der Feuer Luft mittheilen, auch mehrere Wärme hervor bringen, daher ist solche Entzündung leicht zu erklären. Der flüchtige Aether des Vitriols entzündet sich wenn man ein glühend Eisen darüber hält; ebenso verhält sich die vom Eisen oder Zinck, durch die Vitriolische Säure, entstehende brennende Luft. Der Schwefel gebraucht weniger Hitze als die fetten Oele. Das in der Luft vorhandene Wasser ist die Haupt-ursache zur Entzündung des Pyrophori, wovon weiter hin.

2) Alsdenn ist er geschickt sein Phlogiston fahren zulassen, bloß nur eine Materie zugegen, welche eine stärkere Anziehung zum Brennbaren als diejenige hat, womit es vorher verbunden ist. [1]

3) Geschiehet solche Erhitzung in der freyen Luft, so hat die alda vorhandene Feuer-Luft, eine stärkere Anziehung. [2]

4) So gleich muß das Feuer-fangende Principium hervortreten, sich mit dieser Feuer-Luft verbinden und aus seinem Gefängnisse befreyet werden. [3]

5) Aus dieser Verbindung wird die Hitze zusammen gesetzt, welche der verdorbenen Luft anhänget, solche ausdehnet und nach den hydrostatischen Gesetzen in die Höhe steigt. [4] [1] Ist das Phlogiston mit der Luft-Säure verbunden, so sind die phosphorische, salpeterichte, und Arsenick Säure, metallische Erden, m. m. solche, welche der Luft-Säure das brennbare rauben: doch wird in diesem Falle weder Hitze noch Licht erzeugt. [2] Daß die Feuer Luft eine sehr starcke Verwandschaft mit dem allgemeinen Phlogiston hat, habe ich auf sehr vielen Stellen in dieser Abhandl. gezeigt. [3] Da denn nothwendig die Luft-Säure wenn es Oele und Kohlen sind, die Vitriol Säure, wenn es Schwefel ist, die Urin Säure, wenn es Phosphorus ist, und die Metallischen Erden wenn es Metalle sind, von dem Phlogiston befreyet werden, ob gleich nur selten in ihrem reinsten Zustande. Die VitriolSäure behält so viel da von das der flüchtige Schwefel Spiritus erzeugt wird. Die Arsenick Säure behält, nach dem der Regulus verbrannt, so viel Phlogiston als um Arsenick zu seyn nothig ist; (Was ist es denn Wunder daß die Arsenick Säure die Hitze decomponiret und zu Arsenick wird (§. 41.)? Solte man wohl zweiffeln ob die Vitriol Säure durch die Hitze in eine flüchtige Schwefel-Säure verwandelt wird?) Die metallischen Kalcke behalten gewiß auch etwas Brennbare zurück. [4] Sie hängt mit der verdorbenen Luft zusammen (§. 56. m.) Denn so viel als Feuer Luft da mit vermischt war, so viel hat sich auch mit dem Phlogisto verbunden; samlet man die Luft die durch glühende Kohlen streicht, so wird man ein brennend Licht so gleich darin auslöschen sehen. Die Hitze oder Wärme wird zwar nicht allemahl erstlich aus diesen zweyen Bestand Theilen zusammen gesetzt, sondern sie ist schon vorher in denen meisten wo nicht allen Körpern vorhanden; wer will aber glauben daß in den oelichten Mischungen, so viel Hitze, als man nach dem sie in die feurige Bewegung gerathen, fühlen kan, enthalten ist? Diejenige allein welche, ohne daß die Luft dazu nöthig ist, auf irgend eine Art hervor gebracht wird, ist es, welche bereits in den

Körpern zugegen, und dieses auf zweyerley Art: Ein mahl füllet sie die zarten zwischen Räumchen der Körper aus, in welche sie sich gleichsam wie in die zar-
testen Haarröhrchen eingezogen. Zum andern, ist sie auch mit gewissen Körpern
verbunden und macht ein Bestand Theil derselben aus; wovon weiter hin. Die
Hitze welche sich in den zwischen Räumen aufhält, ist gänzlich unwürksam,
weil die Anziehungs-Kräfte der Materie selbige an ihrer Elasticität hinderlich
ist. zu malen alle Erfahrungen zu zeigen scheinen, daß alle Würckungen welche
die Hitze an den Körpern zu wege bringet, bloß der Ausdehnung zu zuschreiben
ist. Diese eingeschlossene Wärme läst sich auf zweyerley Art davon trennen,
entweder müsten die zarte Öffnungen noch dichter gemacht werden; solches ge-
schiehet durch eine gegenseitige Reibung zweyer Körper, durch die Beugung und
Hämmerung der Metalle. Muß nicht die Wärme hervor treten wenn die zwischen
Räume durch die hin und her Beugung der Metalle, auf der einen Seite geöffnet
und auf der andern zusammen gedrucket werden? oder auch müssen die partes
integrantes der Körper von ein ander getrennet werden; solches geschiehet zum
Theil durch die Gährung und Fäulung und durch chemische Auflösungen.

6) Kaum ist diese Hitze erzeugt, so wird der brennbare Körper da durch
noch weiter als im Anfange aus gedehnet und sein Phlogiston noch mehr ent-
blösset. [1]

7) Die Feuer Luft komt als den mit mehr Phlogiston in Berührung, sie ver-
bindet sich also ihrer Natur nach mit einer etwas grössern Menge und hieraus
wird als den die strahlende Hitze hervorgebracht. [2]

8) Und in eben diesem Augenblicke, werden die Bestand-Theile des brenn-
baren Körpers durch die noch mehr überhand nehmende Hitze dermassen aus
ein ander gesetzt, das die in beständigem Stroh hinzu fahrende Feuer Luft das
Phlogiston in noch größerer Menge anziehet und (o wunderbares Phänomen!)
alsdenn wird hieraus die höchst

[1] Je mehr die Hitze zunimt je zarter werden die Theile aufgelöst, die Feuer
Luft trifft mehrere Flächen an und komt also mit mehr Phlogiston in Berührung.
[2] Sehen wir nicht das die Vitriolische Säure in der Verbindung mit wenig
Phlogiston zum Schwefel Spiritus und mit mehr zu Schwefel wird? die Arsenick-
säure hat die nehmlich Eigenschaft, die Salpeter Säure auch, die Metallischen
Erden zeigen eben dieses, und der Braunstein wird mit etwas Phlogiston zu
einer Art absorbirender Erde und mit mehr zum Regulus. Die Feuer Luft ist
eben diesen Gesetzen unterworfen.

elastische Materie, das Licht, zusammen gesetzt, welches, nach dem die Men-
ge des brennbaren ist, auch unterschiedliche Farben hat. [1]

§. 77.

Was das Leuchten einiger Stein Arten, nachdem sie gerieben oder erhitzt
worden, betrifft, so scheint mir sehr [1] Wenn endlich die in großer Menge
erzeugte Hitze die aller kleinsten Theilchen der Oelichten Körper so weit aus
einander gerieben daß sie keine mehrere Hitze anzunehmen fähig sind, so ist
leicht zu erachten, daß auch die Bestand Theile selber von ein ander getrennet
werden: dieses kan so viel leichter geschehen, da hier eine Materie zugegen welche
das Phlogiston in großer Menge an sich zu ziehen im Stande ist; die Feuer Luft,
welche als ein Stroh beständig hinzu fährt, nimt so viel von dem Phlogisto an
sich, als um Licht zusammen zusetzen von nöthen ist. Da aber das Phlogiston
die Feuer Luft in allen Punckten nicht genau genug, wegen der mit in der Flam-
me sich befindenden und vom Phlogisto verlassenen Säure, berühren kann, so
muß auch die Feuer-Luft mit verschiedenen Proportionen Phlogiston (ob wohl

der Unterscheid nur von sehr wenigen mehr und wenigere Stäubchen entstehet) verschiedene Eigenschaften annehmen und uns in sonderheit verschiedene Farben zeigen, wenn sie durch das Prisma zertheilet werden.

Alle diese Erscheinungen, nemlich die Hitze, strahlende Hitze und Licht, werden so geschwind auf ein ander folgend hervor gebracht, daß noch nicht ein Augenblick verstrichen so sind sie da und im andern Augenblicke sind sie wieder, so zu sagen, verschwunden und von neuen wieder so wohl Hitze als Licht, hervor gebracht. Je mehr die Luft zusammen gedruckt ist, je dichter ist auch die Feuer Luft, daher berühret solche den brennbaren Körper in mehreren Punkten und demnach wird auch mehr Hitze und Licht erzeugt, folglich muß auch der brennbare Körper eher in Asche verwandelt werden: Ein starcker Luftzug und Blasebalg zeigen dieses. Wenn nicht viel Phlogiston in einer oelichten Mischung zugegen das die Feuer Luft damit kan gleichsam saturiret werden, so ist gemeinlich das Licht blau gefärbt, solches siehet man an der Kohlen Flamme, brennenden Luft, Schwefel und Spiritus Vini. Gewisse in der Flamme befindliche fremde Dünste, scheinen gewisse Arten von Licht anzuziehen. Solte wohl der Kupffer-rauch alle Arten Lichtstrahlen die grünen ausgenommen und das mineralische Laugen-Salz alle ohne die gelben, anziehen. u. s. f.?

Herr Meyer und mehrere glauben zwar daß das Licht bereits in den brennbaren Körpern vorhanden und bey deren Zerstörung wieder zum Vorschein komme. Allein meine mit dem Lichte angestellte Versuche sind dagegen, und folgende zeigen eben dieses: Wenn ich, zum Beyspiele, sehe, daß das Hepar Sulphuris sich in der freyen Luft ohne angebrachte Wärme zerstöhret, dabey aber kein Licht gewahr werde, das Licht aber bey seiner allerzartesten Ausdehnung dennoch in Finstern zimlich sichtbar ist, so bekomme ich Anleitung zu glauben, daß das Licht bey der Verbrennung des Schwefels etwas zufälliges ist.

Ich werde in dieser Sache noch weit gewisser, wenn ich sehe, daß der Schwefel von der rauchenden Salpeter-Säure in der Digestion mit einer Efferweszens gänzlich aufgelöset wird; Hiebey komt auch kein Licht zum Vorschein. Läst man die Auflösung abrauchen, so restiret ein concentrirtes Vitriol Oel. Ja der Phosphorus selber, auf selbige Art mit der rauchenden Salpeter-Säure behandelt, löst sich sehr leicht auf, auch ohne mitgetheilte Wärme, wobey gleichfals kein Licht zeigt. Es restiret, auch hier nach der Abrauchung, die reine Urin-Säure.

wahrscheinlich zu seyn, daß das Licht auch erstlich zusammen gesetzt wird. Es ist nicht zu zweiffeln, daß in dem KalckFluß-Spate und mehrere Arten etwas Phlogiston sich aufhalte, wenn solche Steine nun erhitzt werden, entweder durch das Reiben oder Hitze, so verbindet das Phlogiston sich mit dieser Hitze, und folglich bekommt die Feuer Luft mehr Phlogiston, daraus wird alsdenn das Licht zusammen gesetzt. Denn es ist gleichviel ob die Feuer Luft so viel Phlogiston auf ein mal anziehet als um Licht zu machen erfordert wird, oder, ob die Hitze etwas mehr Phlogiston um eben dieses so zarte elastische Wesen zu sammen zusetzen, anziehet. Hieraus ist zugleich offenbar, warum solches Licht auch in Luft leeren Raum entstehet und der Fluß Spat im heissen Waßer leuchtet. Wäre dieses Licht schon in solchen Steinen vorhanden, so müste solches, wenn sie aufgelöst werden, sichtbar werden. Ist dieses Phlogiston durch die Hitze ausgezogen, so ist das Leuchten auch zu Ende, daher man, nachdem der Fluß-Spat etwas geglühet und wieder kalt geworden, kein Licht durch angebrachte Hitze wieder zum Vorschein bringen kan.

Da der Diamant in verschloßenen Geschirren durch anhaltende Hitze gänzlich verflieget, solte wohl die Hitze sich mit der menge Phlogiston, welches der

Diamant bey sich führen muß, gleichfals verbinden und in Lichts Gestalt solches heraus treiben? das helle Licht welches man während der Calcination an ihm erblicket scheint dieser Meinung Gewicht zu geben.

Betreffend der Balduinischen und Bononischen Phosphorus, so ist wohl das wahrscheinlichste daß diese Körper Licht von der Sonnen oder Feuer anziehen. Die Ursache kan ich in nichts anders suchen als in einer gewissen Grösse derer zartesten Öffnungen, in welchen die Licht Theilchen ein dringen und von der Körper Materie nicht sehr fest angezogen werden, wenn die in diesen Körpern vorhandene Salpeter Säure oder Schwefel etwas beytragen können. Die Wärme, welche nothwendig etwas gröber als das mit mehrern Phlogisto so sehr elastisch gemachte Licht, seyn muß, dringet also selbige ein, weil sie wegen mehrerer Dichtigkeit stärker angezogen

wird, und treibt demnach das Licht wiederaus. Je mehr Wärme auf ein mal in diese zarte Röhrchen eindringet, je geschwinder wird das Licht ausgestossen, je heller leuchtet der Phosphorus. Daher sehe ich die Ursache, warum diese Phosphori wenn ich sie etwas erhitzt habe, das Licht nicht anziehen so lange sie heiß sind, weil alsdenn die besondern Öffnungen von Hitze aufgefüllet sind. Die Feuchtigkeiten haben die nemliche würckung.

§. 78.

Ein Stein ins Feuer gelegt wird erstlich heiß und alsden glühend. Er ziehet also vom Feuer nicht allein Hitze sondern auch Licht an sich. Das Licht welches im Umfange zugleich mit der Hitze in das Eisen oder Stein dringet, wird durch die Anziehung der Materie des Eisens in Wärme verwandelt, bis alle Öffnungen mit Hitze angefüllet sind, als den werden die Pori mehr aus gedehnet, es entstehen zarte Öffnungen, in welche das Licht eindringet und durch noch mehr hinzu kommendes gleichsam eingepresset wird und welches in Hitze zu verendern die Materie des Steins keine Anziehung mehr übrig hat; es sitzt also das Licht sehr loß und kan, wenn der Stein aus dem Feuer komt, sehr leicht wieder ausströmen; dieses geschiehet auch; wenn man aber auf irgend eine Art die Hitze, nach dem dieser Stein aus dem Feuer gekommen, sogleich weg nimt, so verliehret sich das Licht weit geschwinder. Man umgebe ein glühendes Eisen z. Ex. mit wasser, so ziehet solches die Hitze geschwind an sich. Ich setze, dieses Stück Eisen hält sich in der Luft $\frac{1}{4}$ Stunde glühend, so hält es sich in wasser nicht eine Minute glühend, da doch das Wasser das Licht nicht sonderlich stärker als die Luft solches anziehet. Die Ursache ist diese: so bald das Wasser die Hitze von der äußern Fläche des glühenden Eisens angezogen, so ziehet solche Fläche so gleich das Licht wieder an und verwandelt es in der Wärme, so wie es im Anfange geschahe als der Stein oder Eisen in das Feuer kam.

§. 79.

So bekant es ist Funcken aus den Stahl durch Hülfe eines harten Steines zu schlagen, so unbekant ist auch die rechte Ursache dieser Entzündung. Ich werde ferner hin Erfahrungen zeigen, daß im Eisen eine Menge Hitze verborgen, welche in dessen Zwischen räumchen eingedrungen ist. Wenn nun zufolge dieses von dem Stahl ein sehr zartes Stücklein durch einen scharffen und und harten Stein sehr eilig abgerissen wird, so mit so gleich die dazwischen sitzende Hitze hervor, welche zum Theil diesem abgeschlagenen Stücklein anhänget, das Phlogiston welches, wie bekant, im Eisen in großer Menge zu gegen, wird da durch in den Stand gesetzt sich mit einem Körper welches es stärker als die Eisen Erde anziehet, zu vereinigen, es trifft auch hier so gleich die Feuer Luft an, diese vermehret die Hitze dermassen daß dadurch noch mehr Phlogi-

ston entblösset und folglich auch das Licht zusammen gesetzt wird, mit einem Wort, das Stahl-Stücklein entzündet sich. Alle diese Erscheinungen folgen in einem Augenblicke auf ein ander. Fällt ein solcher Funcken auf einen lockern und leicht Feuer fangenden Körper, so erhitzt er die Stelle auf welche er fällt, da durch wird dessen Phlogiston gleichfals los, von der Feuer Luft angezogen und in Feuer gesetzt. Ist solches glühende Stücklein Stahl etwas größer, so wird die in der mitte noch ein geschlossene Hitze durch die äußere aus gedehnet, und da der Gegenstand von einem so kleinen Eisen Stücklein auch nur sehr klein seyn muß, so wird es da durch von ein ander gestossen und in noch kleinere Funcken zertheilet. Dieses sind die auf die Seiten fahrende Funcken welche man bey dem Feuer schlagen so oft gewahr wird. Ich sage solches Stücklein Stahl muß sehr eilig abgeschlagen werden; Es ist leicht zu erachten wenn dieses langsamer geschiehet, so wird die aus dem Zwischen Raum hervor tretende Hitze von dem Stein so wohl als von gantzen Stahl Stücke gleich wieder angezogen, als Körper welche die Luft an Dichtigkeit weit übertreffen, und folglich kan das Phlogiston nicht genug gelöset werden um sich mit der Feuer Luft zu verbinden.

§. 80.

Ich hatte lange gewünscht etwas von dem vor sich präcipitirten Mercurio zu haben, um zu sehen ob er auch während der Reduction mit blosser Hitze eine Feuer Luft hergeben würde. Endlich bekam ich etwas von meinem sehr werthen Freunde dem Herrn Medicinæ Doctor H. Gahn. Dieser so genante Präcipitat, hatte des Ansehen von kleiner dunckel rothen dem Zinnober ähnlichen Crystalen. Da ich nun weiß daß der Mercurius in der Salz Säure nicht auf zulösen, es sey denn daß er sein Phlogiston verlohren, welches durch eine Auflösung in der Salpeter oder Vitriol Säure geschiehet, und auch die Ursache ist warum unter einer Mischung von Calcinirten Vitriol, gemeines Salz und Quecksilber, Salpeter seyn muß. Daher goß ich auf einem Theil dieses rothen Präcipitats, Salz Säure: die Auflösung kam bald zu Stande und wurde etwas heiß, ich ließ sie biß zur trockene abrauchen und vermehrte die Hitze; es sublimirte sich alles und entstand ein rechter corrosivischer Sublimat. Folglich ist dieser durch blosse Hitze gemachte Präcipitat, ein calcinirter Mercurius. Darauf legte ich den andern Theil dieses Präcipitates in einer kleinen gläsernen Retorte, vor welche ich eine leere Blase gebunden hatte in des Feuer. So bald als die Retorte zu glühen anfang, wurde die Blase aus gedehnet, und so gleich stieg der reducirte Mercurius in dem Hals. Es stieg hier kein rother Sublimat auf, wie bey dem jenigen Kalck welcher mit Acido nitri bereitet zu geschehen pflaget. Die erhaltene Luft, war eine reine Feuer Luft. Dieses ist ein besonderer Umstand, daß die Feuer Luft welche vorher in einer langsamen Calcination dem Mercurio sein Phlogiston entzogen, ihm eben dieses Phlogiston wiedergiebet, bloß nur der Kalk im glühen geräth. Doch wir haben mehrere dergleichen Erscheinungen, wo die Hitze die Anziehung kräfte zwischen Körpern gleichfals verendert.

Vom Pyrophoro.

§. 81.

Die Entzündung dieses wunderlichen chemischen Productes, hat um deutlich erklärt zu werden schon manchen vergebliche Mühe verursacht. Sie kommen zwar darinnen überein: daß hier eine materie vorhanden sey, welche sich an freyer Luft erhitzt, so, daß die im Pyrophoro befindliche Kohle sich entzünden muß: man meint daß eine concentrirte Vitriol-Säure die Ursache dieser Erhitzung sey, weil Feuchtigkeiten diese Entzündung beschleunigen, und ohne diese Säure kein Pyrophorus entstehen kan. Allein, kan man auch eine reine Vitriol Säure

ohne mit Phlogiston verbunden zu seyn, im Pyrophoro beweisen? und was ist die Ursache daß ein Vitriol Oel mit wasser sich erhitzt? und warum geschiehet nicht die geringste Erhitzung, wenn der Pyrophorus in einer verdorbenen Luft, welche da bey feucht ist, geleget wird, da doch die Vitriol Säure in solcher Luft, wenn Wasser zu komt, sich erhitzt? Wir wollen sehen ob meine da mit angestellte Erfahrungen diese so artige als wunderliche Erscheinung erklären werden. Ich hatte Thon mit Vitriol Oel traetiret um Alaun zu machen, ich bekam auch ohne zugesetztes Alkali etwas Alaun: es restirte aber ein dickes Magma welches nicht anschieszen wolte. Ein Theil von diesem Residuo gebrauchte ich also einen Pyrophorum aus zu machen: Als ich ihn nun nach gewöhnlicher Art calciniret hatte, fand ich mit verwundern daß er weder in der freyen Luft sich entzündete, noch die geringste Wärme hervorbrachte. Darauf nahm ich den andern Theil, setzte etwas weinstein Alkali zu, und calcinirte es nach gewöhnlicher Methode; da bekam ich einen schönen Pyrophorum. Ich lernet also erstlich, daß ein fixes Alkali zu dessen Entstehung nothwendig sey, welches sich mit dem erzeugten Schwefel verbinden muß, und also der Hepar sulphuris die Haupt-Sache bey diesem Producte aus mache. Zwar war mir bekannt daß die Schwefel Leber sich in der Luft nicht erhitzt, ich glaubte aber wenn sie mit der porösen Alaun Erde im Pyrophoro gemischt ist, daß sie sich mercklich erhitzen könnte. Ich mischte also eine starcke Auflösung von Schwefel Leber mit gebranten Alaun und calcinirte es starck in verschlossenem Glase; Allein nachdem es kalt geworden fand ich daß er sich an der Luft gleichfals nicht erhitzete. Ich wiederholte diesem Versuch noch mal bloß mit dem Unterscheide daß ich etwas Kohlenstaub mit darunter mischete: und siehe da, nach wollendeter Calcination hatte ich einen guten Pyrophorum! Hieraus schloß ich also daß nicht allein ein Hepar, sondern auch eine Kohle bey kommen seyn müsten. Darauf mischte ich zart geriebenen Tartarum vitriolatum einen Löffel voll mit drey gleichfals zart geriebene Kohlen, und calcinirte diese Mischung nach gewöhnlicher Art mit starken

Literatur

- [1] Jim Loy *Phlogiston Theory*. <http://www.jimloy.com/physics/phlogstn.htm>
- [2] Bernd-Olaf Küppers *Natur als Organismus. Schellings frühe Naturphilosophie und ihre Bedeutung für die moderne Biologie*. Klostermann Vittorio GmbH; Auflage: 1 (September 1998)
- [3] diverse Autoren (Wikipedia) *Phlogiston*. <http://de.wikipedia.org/wiki/Phlogiston>
- [4] Antoine Lavoisier *Réflexions sur le Phlogistique*. Mémoires de l'Académie des sciences, année 1783, p. 505. (im Anhang)
- [5] diverse Autoren (Wikipedia) *Caloric Theory*. http://en.wikipedia.org/wiki/Caloric_Theory
- [6] C. W. Scheele *Chemische Abhandlungen von der Luft und dem Feuer*. Upsala, gedruckt bey Johan Edman, 1777. (Auszug im Anhang)
- [7] Clifford Truesdell *Rational Thermodynamics*. Springer; 2nd corr. and enlarged ed. edition (November 20, 1984)

- [1*] Joseph Priestley *Considerations on the Doctrine of Phlogiston and the Decomposition of Water*.
- [3*] Gilman McCann *Chemistry Transformed: The Paradigmatic Shift from Phlogiston to Oxygen*. Ablex Pub, 1998
- [3**] Peter Laupheimer *Phlogiston oder Sauerstoff*. Wissenschaftliche VG, 1998
- [3***] William H. Brock *Viewegs Geschichte der Chemie*. Vieweg, Braunschweig 1997
- [5*] R. Fox *The Caloric Theory of Gases*. Clarendon Press, Oxford 1971
- [5**] H.S. Chang *Preservative realism and its discontents. Revisiting caloric*. *Philosophy of Science* **70**(5):902-912
- [5***] E. Mendosa *A sketch for a history of early thermodynamics*. *Physics Today*: February 1961, 32-42

**Literatur aus zweiter Quelle sind mit Sternen versehen*