XXXIV.

Ueber das Atomgewicht des Calciums.

Von

O. L. Erdmann u. **R. F. Marchand.**

Vor anderthalb Jahren haben wir eine Untersuchung über das Atomgewicht des Calciums bekannt gemacht *), durch welche wir, in Uebereinstimmung mit Hrn. Dumas, zu beweisen suchten, dass die bis dahin angenommene Zusammensetzung des kohlen-sauren Kalkes einer Berichtigung bedürfe, und dass derselbe nicht 56,29 Proc., sondern nur 56,0 Proc. Kalk enthalte.

Hr. Dumas hatte in einem reinen isländischen Doppelspath 56,12—56,04 Kalk gefunden. Wir begannen unsere Versuche gleichfalls mit der Zerlegung des reinsten isländischen Doppelspathes, welchen wir uns verschaffen konnten, dehnten sie aber später auch auf künstlich dargestellten kohlen-sauren Kalk aus, ohne jedoch mit diesem Präparate ein wesentlich anderes Resultat zu erhalten. Sämmtliche Versuche gaben, unter Zugrundlegung der Zahl 75 für den Kohlenstoff, das Atomgewicht des Calciums = 250,0.

Seitdem ist eine Arbeit von Berzelius über denselben Gegenstand erschienen **), worin der Verf. unsere Resultate verwirft und durch eine Reihe neuer Versuche das Atomgewicht des Calciums auf 251,942 festzustellen sucht, also wesentlich verschieden von der älteren von ihm angenommenen, unrichtig berechneten Zahl 256,02, welche bisher von den Chemikern benutzt wurde. Schon vor dem Erscheinen der eben erwähnten Abhandlung hatte Hr. Baron v. Berzelius die Güte gehabt, uns die Resultate seiner Versuche mitzutheilen. Leider fiel diess jedoch in eine Zeit, in welcher wir beide durch äussere Veranlassungen fast gänzlich in unseren wissenschaftlichen Arbeiten unterbrochen waren, daher wir erst jetzt den Gegenstand wieder aufnehmen können.

Wir lassen zunächst die Abhandlung von Berzelius folgen, um an dieselbe einige Bemerkungen und die Mittheilung einer

*) Dies. Journ. Bd. XXVI. 472.

**) Ann. d. Chemie u. Pharm. Bd. XLVI. 241.

Journ. f. prakt. Chemie. XXXI. 5.

neuen Reihe von Versuchen anzuknüpfen, welche wir über denselben Gegenstand angestellt haben.

Ueber das Atomgewicht des Calciums.

Von J. Berzelius.

Seitdem von Dumas von Neuem die Idee aufgestellt worden ist, dass die Atomgewichte der Grundstoffe gerade Multipla von dem Aequivalentgewicht des Wasserstoffes, zu 12,5 — oder $\frac{1}{8}$ von dem Atomgewicht des Sauerstoffes angenommen, seien, sind verschiedene Versuche angestellt worden, um zu beweisen, dass sich dieses so verhalte. Zu den Körpern, welche hierzu angewandt wurden, gehört auch das Calcium. Dumas *) hatte einen sehr klaren Kalkspath von Island erhalten, der nach seiner Analyse aus 99,97 kohlenaurer Kalkerde bestand und worin das Fehlende Kieselsäure und Eisenoxyd war. Derselbe verlor beim Glühen 43,93 Procent Kohlensäure und liess 56,07 Procent Kalkerde zurück, als Mittelzahlen von 3 nahe übereinstimmenden Versuchen. Hiernach berechnete Dumas das Atomgewicht des Calciums gerade zu 250 oder 20mal so gross wie das Aequivalentgewicht des Wasserstoffes. Dieses Resultat ist nachher von Erdmann und Marchand **) mit künstlich bereitetem kohlen-saurem Kalk bestätigt worden.

Die Bestimmung des Atomgewichts vom Calcium, welche wir vorher hatten, rührt von einem von mir über die Zusammensetzung des geglühten Chlorcalciums gemachten Versuche her ***). Dieser Versuch wurde schon vor 34 Jahren angestellt, und ich bemerkte damals bei seiner Beschreibung, „dass die Analysen noch nicht die erforderliche Vollkommenheit erreicht hätten.“ Ich hatte 3,01 Grm. geschmolzenen Chlorcalciums in Wasser aufgelöst und durch Fällung mit salpetersaurem Silberoxyd so viel Chlorsilber erhalten, dass es geschmolzen 7,75 Grm. wog. Wird hiernach das Atomgewicht des Calciums berechnet, so erhält man 254,56. In Folge eines Schreibfehlers bei der Aufstellung der Berechnung für die Atomgewichtstabellen, wobei das Gewicht des Chlorsilbers zu 7,73 anstatt 7,75 angeführt

*) Dies. Journ. XXVI. 460.

**) Dasselbst S. 472.

***) Afhandlingar i Fysik, Kemi och Mineralogie, III. 267.

wurde, ist das Atomgewicht des Calciums zu 256,02 angenommen worden, ein offener Fehler, der jedoch nicht früher entdeckt wurde. Inzwischen ist es klar, dass das Chlorcalcium mit keiner Sicherheit zur Bestimmung des Atomgewichts vom Calcium angewandt werden kann; denn es verliert erst im Schmelzen die letzte Portion Wasser und dabei oxydirt sich ein wenig Calcium unter Entwicklung von Salzsäure, wodurch eine kleine Menge basisches Chlorcalcium gebildet wird, dessen Auflösung alkalisch reagirt. Diese Umstände veranlassten mich, einige neue Versuche anzustellen, mit besonderer Rücksicht auf die Atomgewichtsbestimmungen der beiden deutschen Chemiker, die noch positiver, als ihr Vorgänger Dumas, erklären, dass das Calcium ein Atomgewicht habe, welches genau 20mal grösser sei wie das Aequivalent des Wasserstoffes, für welches letztere sie auch durch ihre Versuche Dumas's Resultat bestätigen, dass es nämlich = 12,50 und nicht, wie Dulong und ich gefunden hatten, = 12,48 sei.

Sie lösten krystallisirtes Chlorcalcium in Wasser auf, fällten die Lösung durch kohlensaures Ammoniak, wuschen den Niederschlag vollkommen aus und trockneten ihn in einer Temperatur zwischen $+160^{\circ}$ und $+180^{\circ}$, bis derselbe, dreimal nach einander gewogen, einerlei Gewicht hatte. Dann wurde daraus die Kohlensäure durch Glühen ausgetrieben, unter Beobachtung der nöthigen Vorsichtsmaassregeln, um das Gewicht der weggegangenen Kohlensäure, so wie das der zurückbleibenden Kalkerde genau bestimmen zu können. Bei vier Versuchen wurden 56,03, 55,98, 55,99 und 56,00 kaustischer Kalkerde von 100 Theilen kohlensaurer Kalkerde, und bei 2 Versuchen, wo die Kohlensäure auf nassem Wege ausgetrieben wurde, 43,98 und 44,00 Procent Kohlensäure erhalten, was mit der vorher gefassten Meinung wohl übereinstimmt, nach welcher das Calcium genau 250 Atomgewicht haben soll, was zu beweisen die Versuche angestellt worden waren.

Aber bei Prüfung dieser Versuche, welche im Uebrigen nichts zu wünschen lassen scheinen, findet man sogleich, dass sie nicht auf einen möglichen Gehalt an Talkerde in der von ihnen angewandten Kalkerde Bedacht genommen haben, in welchem Falle sie sonst sicher die Vorsichtsmaassregeln angeführt haben würden, durch welche sie dieselbe abgeschieden hätten. Die Kalkerde kommt nämlich in allen ihren natürlichen Verbindungen mit

grösseren oder geringeren Einmengungen von Talkerde verunreinigt vor, gleich wie Kali durch Natron und Natron durch Kali. Sie werden weder durch Krystallisation ihrer Chlorverbindung, noch durch Schmelzen derselben im glühenden Fluss geschieden, wiewohl sich durch Schmelzen ein wenig Talkerde abscheidet. Wird aber die filtrirte Auflösung mit Kalkwasser vermischt, so trübt sie sich milchig durch die Talkerde, welche dann niedergeschlagen wird und welche durch ihre Eigenschaft, beim Glühen mit salpetersaurem Kobaltoxyd roth zu werden, leicht zu erkennen ist.

Um eine Lösung von Chlorcalcium zu bekommen, die frei von Talkerde ist, muss sie siedend mit ein wenig Kalkmilch digerirt werden, welche dann Kalkerdehydrat ausfällt und sich damit vereinigt. Dann erhält man eine Lösung von Chlorcalcium, die stark alkalisch reagirt.

Aus einer solchen Lösung fällte ich den kohlensauren Kalk mit einer Lösung von Ammoniumoxyd-Sesquicarbonat, wodurch der Niederschlag unter starkem Brausen entstand und flockig wurde; aber nachher wurde er körnig und fiel, wie gewöhnlich, schwer zu Boden. Das Ammoniumoxydsalz wurde im Ueberschuss zugesetzt und der Niederschlag zuerst auf dem Filter ausgewaschen; aber da er sich, wie Stärke, dicht zusammenlegt, so hört das Durchgehende auf, salpetersaures Silber zu trüben, ohne dass er völlig ausgewaschen ist. Deshalb wurde er in ein Glas gebracht, mit Wasser angerührt, und diess so oft wiederholt, bis das abgegossene Wasser nach 24 Stunden keine sichtbare Trübung mit salpetersaurem Silberoxyd mehr hervorbrachte. Dann wurde er wieder auf's Filter gebracht und 24 Stunden lang in einer Temperatur von ungefähr $+80^{\circ}$ getrocknet. Darauf wurde er in einem Rohr von $\frac{3}{4}$ Zoll innerem Durchmesser im Oelbade eine Stunde lang zwischen $+180^{\circ}$ und $+185^{\circ}$ erhitzt. 7 Grammen verloren bei einem Versuche nichts. Bei einem anderen Versuche, wobei durch den leeren Raum im Rohr Luft gezogen worden war und wo sich in dem ableitenden Rohr ein wenig weggestäubter kohlensaurer Kalk zeigte, war $\frac{1}{2}$ Milligramm verloren gegangen, deutlich von dem Luftstrome mechanisch fortgeführt.

Als ich den so behandelten kohlensauren Kalk in einen Platintiegel von bekanntem Gewicht einwog und darin unter er-

forderlichen Vorsichtsmaassregeln kaustisch machte, erhielt ich immer einen grösseren Verlust an Gewicht als Erdmann und Marchand, und ausserdem keine solche Uebereinstimmung zwischen den verschiedenen Versuchen, wie erforderlich ist, im Fall diese Methode anwendbar gewesen wäre, wenn auch nur als approximativ zur Bestimmung des Atomgewichtes der Kalkerde. Der Tiegel, worin die Kalkerde geglüht wurde, behielt bei allem sein Gewicht vollkommen unverändert.

Ich nahm daher das Glühen des kohlensauren Kalkes in einer kleinen Glasretorte vor, um zu erfahren, ob derselbe, ungeachtet des Trocknens in einer so hohen Temperatur, noch Wasser zurückgehalten haben könnte. Sobald die Retorte anfang im Boden zu glühen und sich Kohlensäuregas entwickelte, beschlug sich der Retortenhalshals mit Wasserdämpfen, die sich zuletzt zu Tropfen ansammelten. Dieses Wasser rührt natürlicherweise von dem kleinen Theil der Mutterlauge her, welchen die Krystallkörner während ihrer Bildung eingeschlossen hatten. War diess der Fall, so musste auch eine kleine Portion von einer Chlorverbindung darin enthalten sein. Ich löste daher den Rückstand in Salpetersäure auf und fand, dass salpetersaures Silberoxyd einen geringen Chlorgehalt zu erkennen gab. Ob Erdmann und Marchand dieses Verhalten entgangen ist, kann ich nicht beurtheilen, aber mir glückte es nicht, auch nicht bei einer erneuerten Bereitung des kohlensauren Kalkes auf dieselbe Weise.

Der kohlensaure Kalk wurde dann in reiner Salpetersäure aufgelöst, aus dieser Lösung mit dem Ammoniumoxyd-Sesquicarbonat gefällt, und der dabei erhaltene und auf dieselbe Weise behandelte kohlensaure Kalk gab noch grössere Glühverluste, weil die zurückgehaltene Salpetersäure im Glühen zerstört wurde und wegging. Da ich jedoch auf diese Weise eine reine Kalkerde erhalten konnte, so beschloss ich, sie mit Schwefelsäure zu sättigen und aus der Quantität des geglüheten Gipses die Atomgewichte der Kalkerde und ihres Radicals zu berechnen.

Aber dieses Verfahren hat ebenfalls seine Schwierigkeiten, die ich jedoch so viel wie möglich zu überwinden suchte. Der Kalk wurde besonders für jede Probe in einem kleineren Platintiegel gebrannt und in einem Exsiccator erkalten gelassen. Der Kalk ist nach dem Breunen in einen Klumpen zusammengebacken, der mit Leichtigkeit ganz herausfällt. Er wurde sogleich nach

dem Oeffnen des Tiegels in einen grösseren, der auf der Wage im Gleichgewicht stand, gebracht, derselbe sofort mit seinem Deckel bedeckt und der Kalk gewogen. Ein ähnlicher Klumpen, welcher 3 Grammen wog und 24 Stunden lang auf der Wage in dem bedeckten Tiegel liegen gelassen war, hatte nahe 2 Centigrammen an Gewicht zugenommen. Es konnte also während der wenigen Minuten, die zur Wägung erforderlich waren, keine bemerkenswerthe Gewichts-Vermehrung der Erde entstehen. Nachher wurde der Tiegel offen in einen Brunner'schen Exsiccator gestellt, welcher Kalkwasser anstatt Schwefelsäure enthielt, und an einem warmen Orte gelassen, wobei die Kalkerde allmählig Wassergas condensirte und der Klumpen zu einem feinen Mehl von Hydrat zerfiel, welches sich ohne alle Erhitzung mit Wasser vermischen liess. Wird dieses nicht beachtet, und lässt die mit Wasser angerührte Kalkerde beim Umrühren mit einem Glasstabe in Wasser kleine Klumpen erkennen, so werden diese nicht von der Säure gesättigt, einen wie grossen Ueberschuss man auch von dieser anwendet, so dass, wenn man den geglühten Gips mit Wasser übergiesst und damit umrührt, die Flüssigkeit alkalisch reagirt. Zur Sättigung der Kalkerde wandte ich eine in Ueberschuss abgewogene Menge destillirter Schwefelsäure an, die mit ihrem doppelten Volum Wassers verdünnt und wieder abgekühlt war, ehe sie auf den Kalk, der mit so vielem Wasser angerührt war, als der Tiegel gestattete, gegossen wurde. Bei der Vereinigung der Säure mit Erde entwickelte sich eine sehr unbedeutende Wärme und natürlicherweise keine Spur von etwas Gasförmigem. Die angewandte Säure kann niemals absolut rein sein. Die, welche ich anwandte, liess bei der Verdunstung von 20 Grm. einen Rückstand, der geglüht 1 Milligramm wog und welcher bei der Berechnung verhältnissmässig von der angewandten Quantität der Säure abgezogen wurde. Die Verdunstung geschah an einem beständig warmen Orte und erforderte 24 bis 36 Stunden. Darauf wurde der Ueberschuss an Schwefelsäure über einer Spirituslampe abgeraucht, anfangs in gelinder Hitze und nach Beendigung des Rauchens im Glühen. Bei dieser Gelegenheit verwandelt sich ein Theil des schwefelsauren Kalkes in Bisulfat, eine Verbindung, die nicht im wasserhaltigen Zustande existirt und welche sehr langsam zersetzt wird, unter Verbreitung desselben eigenen Geruchs wie der, wenn man einen Ueberschuss an

Schwefelsäure aus schwefelsaurem Kali und Natron wegrauchen will. Wird der Gips nach nicht hinreichendem Glühen mit Wasser behandelt, so röthet dieses nachher Lakmuspapier. Der Tiegel wurde in völligem Glühen erhalten, bis dieser Geruch nicht mehr bemerkt wurde, dann in einem Exsiccator erkalten gelassen, gewogen, auf's Neue geglüht und das Gewicht nicht eher aufgezeichnet, als bis sich dasselbe nicht mehr vermindert zeigte. Gewöhnlich wurde dieses dadurch controlirt, dass der Tiegel in einen noch grösseren eingesetzt und zwischen Kohlen geglüht wurde, wobei jedoch das Gewicht unverändert blieb. Bei einem Versuche wurde die Hitze in Folge eines auf den Ofen gesetzten Doms stärker wie gewöhnlich, so dass die Probe mehrere Centigramme an Gewicht verloren hatte. Als dann der Gips mit Wasser befeuchtet wurde, entwickelte sich auf Zusatz von etwas Schwefelsäure der Geruch nach Schwefelwasserstoff, der während der Verdunstung lange fort dauerte. Nach dem Glühen in gewöhnlicher Hitze bekam die Masse ihr richtiges Gewicht wieder. Diess beweist, dass der Gips in einer zu hohen Temperatur durch das eindringende Kohlenoxydgas zu Schwefelcalcium reducirt wird.

Ich habe 5 Versuche angestellt, deren Resultate ich hier mittheile. Sie stimmen unter sich nicht so überein, wie ich gehofft hatte; aber sie möchten doch als einigermaassen gute Annäherungen zu dem richtigen Atomgewichte des Calciums zu betrachten sein.

	I.	II.	III.	IV.	V.
Schwefelsaurer Kalk . . .	4,37200	6,0750	9,4520	7,3695	8,3910
Kaustischer Kalk . . .	1,80425	2,5040	3,9000	3,0425	3,4590
Vermehrung des Gewichts .	2,56775	3,5710	5,5520	4,3270	4,9320
Rückstand der Schwefelsäure	0,00040	0,0005	0,0006	0,0005	0,0006
Schwefelsäure	2,56735	3,5705	5,5514	4,3265	4,9314
Atomgewicht der Kalkerde .	352,203	351,47	352,08	352,43	351,529.

Die Mittelzahl dieser 5 Versuche ist = 351,9424, was wohl zu 351,9 genommen werden kann. Das Calcium hat dann 251,9 Atomgewicht. Ohne Voraussetzung unwahrscheinlich grosser Beobachtungsfehler kann es also nicht zu 250 angenommen werden.

Als ich kaustische Kalkerde aus dem kohlen sauren Kalke, der aus Chlorcalcium bereitet worden war, anwandte, erhielt ich das

Atomgewicht der Kalkerde bei einem Versuche = 353,69 und bei einem anderen 353,56, weil die Salzsäure, welche dabei durch die Schwefelsäure ausgetrieben wird, mit dem Gewicht des Chlors das Gewicht der zu dem Versuche angewandten Kalkerde vermindert, aber durch Schwefelsäure ersetzt wird.

Dass die letzten Zahlen bei diesen Versuchen variirend ausgefallen sind, zeigt, dass die angewandte Methode nicht die schärfste ist. Aber es ist mir nicht geglückt, eine andere zu finden, welche als zweckmässiger angesehen werden könnte.

Werden die Gewichte und die abgewogenen Quantitäten auf den luftleeren Raum reducirt, so wird das Atomgewicht ein wenig schwerer. Aber ist die Mittelzahl nicht die, welche sich der richtigen am meisten nähert, was leicht möglich ist, so kann eine solche Correction dasselbe eben so leicht davon entfernen, als der richtigen Zahl näher bringen. So lange Beobachtungsfehler grösser sind als eine solche Correction, heisst ihre Anwendung Mücken abseihen und Kameele verschlucken.

Ist das Atomgewicht des Calciums = 251,942, so besteht die Kalkerde aus:

Calcium 71,6

Sauerstoff 28,4,

was um 0,327 den Sauerstoffgehalt übersteigt, der bisher angenommen war.

Ich habe im Vorhergehenden die Existenz eines bis jetzt unbekannten Kalksalzes angeführt, nämlich der zweifach-schwefelsauren Kalkerde. Dieses Salz kann für sich dargestellt werden. Wird gegläuheter Gips in einer Flasche mit concentrirter Schwefelsäure übergossen, die Flasche verschlossen und einige Tage lang an einen warmen Ort gestellt, so zerfällt der Gips zu einer Masse von kleinen körnigen Krystallen, und wenn die Säure von Zeit zu Zeit erkaltet, so schiessen einige von diesen Krystallen auf der Innenseite der Flasche daraus an. Die von diesen Krystallen abgegossene und in einem offenen Gefässe hingestellte Schwefelsäure setzt auf's Neue und in dem Maasse, wie sie Feuchtigkeit anzieht, Krystalle ab.

Die körnige Masse wurde auf einen reinen Ziegelstein gelegt unter einem Exsiccator, und als nach einigen Tagen die Säure davon eingesogen war, wurde eine Portion von dem Salze abgewogen und in einem Platintiegel erhitzt, bis davon nur neutraler

schwefelsaurer Kalk übrig war. 0,695 Gr. des sauren Salzes liessen 0,4065 Gr. neutralen schwefelsauren Kalk zurück. Der Verlust betrug also 0,2925. Aber 0,4065 Gr. CaO , SO_3 enthalten 0,23646 Gr. Schwefelsäure, und diese Quantität bedarf, um H_2O , SO_3 zu werden, 0,05307 Wasser, zusammen 0,2895, oder genau dasselbe, was das Salz beim Glühen verlor. Dieses Salz besteht also in 100 Theilen aus:

	gefunden.	Atome.	berechnet.
Kalkerde . .	23,89	1	23,992
Schwefelsäure	68,05	2	68,336
Wasser . .	8,06	1	7,672,

CaO , $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$, SO_3 . Ob das Salz, welches sich aus der zerfliessenden Säure absetzt, eben so zusammengesetzt ist, konnte ich nicht erforschen, weil es sich so fest an das Glas angesetzt hatte, dass es sich erst ablösen liess, als Wasser hinzukam.

Das saure Salz zeigt sich unter dem Mikroskope aus kurzen, durchscheinenden, farblosen Prismen bestehend. Man betrachtet es am besten in einem Tropfen Schwefelsäure, weil es sich in trockner Form sehr schnell mit zerflossener Schwefelsäure umgiebt. Lässt man es auf einem Ziegelstein in offener Luft liegen, so bleibt in kurzer Zeit nur neutrale schwefelsaure Kalkerde übrig in Gestalt kleiner poröser Körner, nachdem sich die Säure mit dem Wasser aus der Luft vereinigt hat und dann von dem Ziegelstein absorbirt worden ist. Durch Wasser wird es augenblicklich zersetzt in ein formloses Gipspulver und in verdünnte Schwefelsäure.

Geglüheter schwefelsaurer Baryt giebt ein ganz ähnliches saures Salz, dessen Krystallkörner jedoch bedeutend kleiner sind, aber sie zeigen sich unter dem Mikroskope ebenfalls als Prismen. Es besteht aus BaO , $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$, SO_3 und wird durch Wasser augenblicklich zersetzt.

Bringt man die davon abgegossene Säure in eine offene Flasche, worin sie langsam Feuchtigkeit anziehen kann, so schiessen daraus seidenglänzende Nadeln an, welche den Gipsnadeln ziemlich ähnlich sind. Diese Nadeln bestehen nach einer damit angestellten Analyse, deren Einzelheiten anzuführen überflüssig sein dürfte, aus BaO , SO_3 , H_2O , $\text{SO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$. Auch dieses Salz wird durch Wasser sogleich zersetzt. —

So weit Berzelius.

Die vorstehende Abhandlung nöthigt uns zu einigen Gegenbemerkungen. Zuvörderst wissen wir nicht, was die Veranlassung gegeben haben mag zu der Aeusserung S. 259, nach welcher unsere früheren Versuche angestellt sein sollen, um die vorgefasste Meinung, dass das Atomgewicht des Calciums 250 sei, zu beweisen. Der Vorwurf, dass das Resultat einer Untersuchung bestimmt worden sei durch eine vorgefasste Meinung, ist der härteste, welcher einem Naturforscher gemacht werden kann, und wir müssen auf das Entschiedenste gegen eine so schlimme Voraussetzung protestiren.

Allerdings schien uns die Vermuthung, dass die Atomgewichte der einfachen Körper Multipla von dem des Wasserstoffes sein könnten, einer sorgfältigen Prüfung werth, und diese Vermuthung zu prüfen, *nicht ihre Richtigkeit zu beweisen*, sind unsere Versuche angestellt.

Spätere Versuche, von welchen wir nächstens Rechenschaft geben werden, haben uns gezeigt, dass *nicht alle* Atomgewichte einfacher Körper gerade Multipla von dem des Wasserstoffes sind. Hieraus aber zu schliessen, dass die mit der grössten Sorgfalt bestimmten Zahlen für gewisse einfache Körper, *weil* sie genau Multipla des Wasserstoffes darstellen, unrichtig sein müssten, würden wir nur für die Folge einer vorgefassten Meinung halten können. Ob die gefundene Uebereinstimmung eine zufällige, oder ob sie durch ein noch nicht erkanntes Gesetz bestimmt sei, können nur weiter fortgesetzte Untersuchungen lehren.

Was nun die Einwendungen gegen unsere Versuche über die Zusammensetzung des kohlensauren Kalkes anlangt, so wird zunächst angenommen, dass der von uns dargestellte kohlensaure Kalk (von den Versuchen mit dem Doppelspath ist nichts erwähnt) Talkerde enthalten haben *müsse*. Diese Annahme ist nicht begründet. Unser Chlorcalcium war, wie fast alles im Handel vorkommende, Nebenproduct von der Ammoniakbereitung und also in Folge des Kalküberschusses, mit welchem es in Berührung gewesen war, schon im rohen Zustande von Talkerde völlig frei.

In Betreff der Schwierigkeiten, welche der Darstellung eines chlor- und wasserfreien kohlensauren Kalkes entgegenstehen, müssen wir der Angabe von Berzelius vollständig beipflichten. Wäscht man den mit kohlensaurem Ammoniak aus Chlorcalcium

gefällten Niederschlag mit siedendem Wasser nur so lange aus, bis das abfließende Waschwasser sich nicht mehr mit salpetersaurem Silber trübt, so findet man das Präparat stets chlorhaltig. Dampft man indessen das Waschwasser, welches chlorfrei zu sein scheint, auf ein sehr geringes Volumen ein, so giebt es eine sehr sichtbare Chlorreaction. Die Entfernung der letzten Spuren von chlorhaltiger Mutterlauge aus dem Niederschlage fordert sehr lange Zeit, indessen haben wir uns überzeugt, dass sie möglich ist. Um den Schwierigkeiten der Entfernung der letzten Spuren von Wasser und Chlor aus dem künstlich dargestellten kohlensauren Kalke zu entgehen, haben wir bei erneuten Versuchen eine andere Methode der Bereitung angewandt; leider führte auch sie, wie man sehen wird, nicht zum Ziele und wir mussten zu dem natürlichen kohlensauren Kalke zurückkehren, dessen Zerlegung uns Resultate lieferte, welche ganz mit den früher erhaltenen übereinstimmten. Berzelius hat Dumas's und unsere Versuche mit dem Doppelspathe nicht berücksichtigt; indessen geben die Versuche von Berzelius wie unsere eigenen uns die Gewissheit, dass nur der reine natürliche kohlensaure Kalk eine Verbindung von bestimmter und constanter Zusammensetzung darstellt. Gegen die Bestimmung des Calciumatoms mittelst Sättigung des gebrannten Kalkes mit Schwefelsäure lassen sich mehrfache Einwendungen machen. Berzelius ist selbst durch die Resultate seiner Versuche nicht befriedigt, und die Schwankungen zwischen den erhaltenen Zahlen, deren höchste von der niedrigsten fast um eben so viel differirt als diese von der von uns angenommenen Zahl, dürften kaum dazu dienen, letztere als unrichtig zu erweisen.

Was die Bemerkung anlangt, dass bei der Wägung die Berechnung auf den luftleeren Raum eine überflüssige Correction sei, so können wir dieser Behauptung durchaus nicht beistimmen. Folgendes Beispiel mag die Nothwendigkeit solcher Reductionen erläutern. Während 1 Kilogr. kohlensaurer Kalk von 2,71 spec. Gew. in der Luft bei $+ 15^{\circ}$ und 0,760 M. Bar. 0,4472 Grm. verliert, wird 1 Kilogr. kaustischer Kalk von 3,08 spec. Gew. unter denselben Umständen nur um 0,3906 Grm. leichter. Wendet man nun zur Analyse 50 Grm. kohlensauren Kalk an, welche 28 Grm. kaustische Kalkerde liefern, so beträgt der durch Nichtberücksichtigung der verdrängten atmosphärischen Luft ent-

standene Wägungsfehler nicht weniger als 11 *Milligrammen*. Das Verhältniss eines solchen Fehlers zu den unvermeidlichen Beobachtungsfehlern scheint in der That ein anderes zu sein als das einer Mücke zu einem Kameele.

Wir gehen jetzt zur Mittheilung einer neuen Reihe von Versuchen über die Zusammensetzung des kohlensauren Kalkes über, die wir in Folge der Kritik des Hrn. Berzelius über unsere frühere Arbeit angestellt haben.

Um den Einwendungen, welche gegen die Reinheit des angewandten Präparates gemacht werden könnten, zu begegnen, versuchten wir zunächst, kohlensauren Kalk nach einer andern Methode als der früher angewandten zu bereiten.

Wir zersetzten durch Fällung von reinem Chlorcalcium mit kohlensaurem Ammoniak erhaltenen kohlensauren Kalk in der Glühhitze, lösten den erhaltenen Aetzkalk in Wasser und füllten daraus durch einen Strom von gewaschener Kohlensäure kohlensauren Kalk. Das erhaltene Präparat zeigte sich völlig chlorfrei. Dagegen fand sich, dass es unmöglich war, den so gefällten kohlensauren Kalk unterhalb der Temperatur, wobei er Kohlensäure verliert, zu entwässern. Selbst bei 200° hielt das Pulver noch hartnäckig einen Theil seines Wassers zurück.

Es zeigte sich also hier derselbe Uebelstand, welchem Berzelius bei seinen Versuchen begegnete. Wir versuchten, die Menge des in dem Salze enthaltenen Wassers zu bestimmen, um sie von dem Glühverluste abzuziehen; der Versuch erforderte aber zu zahlreiche Wägungen, als dass ein sehr scharfes Resultat hätte erwartet werden können. Die erhaltenen Verhältnisse zwischen Kalkerde und Kohlensäure zeigten sich schwankend zwischen 56,10 — 56,30 Kalkerde in 100 Theilen der wasserfrei berechneten Verbindung. Daraus, dass diese Versuche nicht mit den im Folgenden zu beschreibenden in Uebereinstimmung zu bringen sind und durchaus einen höhern Kalkgehalt lieferten als der natürliche kohlensaure Kalk, möchten wir nur schliessen, dass das in der Verbindung enthaltene Wasser keineswegs blos hygroskopisch, sondern z. Th. als Kalkhydrat derselben eingemengt gewesen sei.

Unter diesen Umständen entschlossen wir uns, die Versuche mit künstlich dargestelltem kohlensaurem Kalke gänzlich aufzu-

geben und zu dem natürlichen zurückzukehren, den wir in der ausgezeichnetsten Reinheit uns verschaffen konnten.

Da auch der reinste Doppelspath nicht absolut reiner kohlen-saurer Kalk ist, so suchten wir zuvörderst die fremden Beimischungen unsers Kalkspaths mit möglichster Schärfe zu bestimmen. Wir fanden dieselben in zwei Exemplaren der Menge nach ziemlich eben so gross als bei unsern frühern Versuchen. Uebrigens enthielt das eine Exemplar gar keine Kieselerde, das andere kaum Spuren davon.

1) 28 Grm. Doppelspath gaben:

0,0003 Kieselerde,

0,0098 Thonerde, Eisenoxyd, Manganoxyd
und Spur von Magnesia,

also 0,036 Proc. Unreinigkeiten.

2) 23,5493 Grm. Doppelspath, aus einer andern Quelle bezogen, gaben:

0,0070 manganhaltiges Eisenoxyd und Thonerde,

0,0045 Manganoxyd und Spur von Talkerde,
oder 0,049 Proc. Unreinigkeiten.

Hiernach haben wir die Unreinigkeiten im Mittel, wie bei den frühern Versuchen, zu 0,040 in 100,000 Th. angenommen. Wahrscheinlich sind diese Beimengungen dem Kalkspathe grösstentheils als kohlen-saures Eisenoxydul und kohlen-saures Manganoxydul beigemischt, es ist indessen klar, dass durch die unserer Berechnung zu Grunde gelegte Annahme von 0,040 Proc. einer Einmengung, welche keine Kohlensäure verliert, kein irgend merklicher Fehler entstehen kann.

Das Verfahren bei den nachfolgenden Versuchen war dem früher von uns beschriebenen gleich. Das Mineral wurde bei 200° getrocknet, bei welcher Temperatur es nach wiederholten Versuchen keine wägbare Menge von Wasser zurückhält.

1) 4,215 Kalkspath gaben 2,361 Kalk. Reducirt auf reinen kohlen-sauren Kalk =

4,2134 : 2,3594 = 55,997 Proc.

2) 15,1378 Kalkspath gaben 8,4878 Kalk.

Reduc. wie oben und auf den luftleeren

Raum = 15,1385 : 8,4910 = 56,022 Proc.

- 3) 23,5493 Kalkspath gaben 13,200 Kalk.
 Reduc. wie Nr. 2 = $23,5503 : 13,1958 = 56,031$ Proc.
- 4) 23,638 Kalkspath gaben 13,250 Kalk.
 Reduc. = $23,639 : 13,2456 = 56,032$ Proc.
- 5) 42,0277 Kalkspath gaben 23,561 Kalk.
 Red. = $42,0295 : 23,5533 = 56,044$ Proc.
- 6) 49,6985 Kalkspath gaben 27,8630 Kalk.
 Red. = $49,7007 : 27,8536 = 56,042$ Proc.

Arithmet. Mittel aus allen 6 Versuchen:

$$= 56,028 \text{ Kalk,} \\ 43,972 \text{ Kohlensäure.}$$

Diese Versuche geben das Atomgewicht des Calciums, das der Kohlensäure zu 275 angenommen, zu 250,39 oder fast genau übereinstimmend mit der früher angenommenen Zahl 250, von welcher abzugehen wir also keine Veranlassung finden können.

Es sei uns erlaubt, bei dieser Gelegenheit einige Bemerkungen mitzuthellen über die Kritik, welche die Versuche von Dumas so wie die unsrigen über das Atomgewicht des Wasserstoffes in Berzelius's Jahresbericht, dreiundzwanzigster Jahrgang, erfahren haben. Berzelius tadelt an Dumas's Versuchen, dass sie in einem grossen Maassstabe ausgeführt worden, und bemerkt dabei, dass unsere Versuche in demselben grossen Maassstabe ausgeführt zu sein *scheinen*.

Unsere Abhandlung zeigt, dass sie wirklich in einem grossen Maassstabe ausgeführt worden sind. Gewiss bietet die Ausführung von Analysen in grossem Maassstabe gewisse Schwierigkeiten dar, welche man bei kleinen Versuchen nicht wahrnimmt. Indessen sind diese Schwierigkeiten nicht von der Art, dass sie bei gehöriger Beschaffenheit des Apparats u. s. w. die Richtigkeit des Resultats beeinträchtigen könnten, während der Einfluss gewisser unvermeidlicher Fehler bei den Wägungen in dem Maasse weniger nachtheilig auf das Resultat einwirkt als die gewogenen Mengen vermehrt werden, da es natürlich nicht gleich sein kann, ob ein Fehler auf zehn Grammen Substanz fällt oder ob derselbe auf 100 Grm. sich vertheilt.

Berzelius deutet insbesondere darauf hin, dass bei Dumas's Versuchen ein lufthaltiges Wasser gewogen und dadurch das Atomgewicht des Wasserstoffes zu hoch erhalten worden sei. Obwohl dieser Einwurf unsere Versuche weniger treffen kann, da wir uns zum Austreiben der Luft aus dem Apparate der Luftpumpe bedienten, und also eine Sättigung unseres Wassers mit atmosphärischer Luft undenkbar ist, so wollen wir doch zu zeigen versuchen, wie gross der Einfluss höchstens sein könnte, den die Absorption von Luft durch das gebildete Wasser auf das Resultat auszuüben vermocht hätte.

1 Vol. Wasser absorbirt (Liebig's und Poggendorff's Handwörterbuch, Bd. I. 31) von atmosphärischer Luft, wenn diese in *grosser Menge* dem Wasser dargeboten wird, 0,05 Vol. Hiernach hätten die in unserem ersten Versuche erhaltenen 62 Cb.C. Wasser im günstigsten Falle 3 Cb.C. Luft oder circa 3 Milligr. aufnehmen können. Nehmen wir an, das Wasser habe diese Menge wirklich enthalten, was gewiss nicht der Fall sein konnte, so würde sich das aus der erhaltenen Wassermenge berechnete Atomgewicht des Wasserstoffes von 12,565 auf 12,559 reduciren, also um eine Grösse, die durchaus innerhalb der Grenzen der unvermeidlichen Beobachtungsfehler liegt.

Endlich können wir nicht unerwähnt lassen, dass unsere Versuche keineswegs so eilige Wiederholungen der Dumas'schen Versuche sind, als es nach dem Jahresberichte scheint, dass vielmehr, wie wir in unsern Abhandlungen ausführlich angegeben haben, unsere Versuche, wo nicht früher, doch mindestens gleichzeitig mit denen des Hrn. Dumas angestellt worden sind. Wir bitten namentlich die Bemerkung in unserer Abhandlung über das Atomgewicht des Wasserstoffes und Calciums, d. J. Bd. XXVI. S. 462 zu berücksichtigen, welche die Veranlassung zu unsern Versuchen über den kohlensauren Kalk deutlich angiebt.