XI. Ueber einige Punkte in der Atomentheorie; von Hrn. Dumas

[Bekanntlich lassen sich, ohne dafs dadurch in den Resultaten etwas geändert wird, die Atomengewichte der Körper gegen ihre Multipla oder Submultipla umtauschen, je nachdem man, gewissen Analogien folgend, in den binären Verbindungen dieser Körper eine grössere oder geringere Anzahl von Atomen des andern Bestandtheils voraussetzt. Die Bestimmung der Atomengewichte bekommt hierdurch eine gewisse Willkürlichkeit, und diese zu entfernen ist der Zweck der nachfolgenden Untersuchung. Hr. Dumas geht dabei von dem Grundsatz aus, dafs sich alle Körper, wie es schon für einige bewiesen ist, in einfachen Volumenverhältnissen verbinden, und dafs das specifische Gewicht ihrer Dämpfe, welches dem einfachsten dieser Verhältnisse entspricht, das wahre Atomengewicht der Körper sey. Zu dem Ende bestimmt Hr. D. bei Körpern, die für sich nicht wohl in Dampf zu verwandeln sind, die Dichte der Dämpfe ihrer Verbindungen mit einem für sich gasförmigen Körper von bekannter Dichte. Hierdurch und durch das Atomengewicht des für sich starren Bestandtheils findet man das Volumenverhältnifs, in welchem sich dieser mit dem Gase verbindet. Fällt das Volumenverhältnifs mit dem angewandten Atomengewichte nicht einfach genug aus, so nimmt Hr. D. ein Multiplum oder Submultiplum dieses Gewichtes und dasjenige, welches das einfachste Volumenverhältnifs liefert, sieht er als das wahre Atomengewicht des Körpers an. Die Atomengewichte der elementaren Körper fallen hierdurch überall mit den dichten oder specifischen Gewichten ihrer Gase oder Dämpfe zusammen. — Dies mag die Einleitung des Originals ersetzen. P.]

Bevor ich zur Sache gehe, will ich übersichtlich das von mir angewandte Verfahren angeben. Wo es möglich war, bestimmte ich die Dichte der Gase auf bekannte Weise und durch die gewöhnlichen Mittel; wo ich aber keine reinen Gase wägen konnte, gab ich

*) Annal. de chim. et de phys. XXXIII. 337.

die Vorichtsmaßregeln besonders an. Bei den Dämpfen bediente ich mich bald des bekannten Apparats von Hrn. Gay - Lussac, bald eines anderen, der einfacher war und, wie ich glaube, eine große Genauigkeit gab. Ich war genöthigt, ein anderes Verfahren, als das der HH. Gay - Lussac und Depretz aufzufuchen, da ich Dämpfe wägen mußte, die das Quecksilber angriffen. Nach einigen Versuchen blieb ich bei dem folgenden Verfahren stehen, das, wie ich überzeugt bin, wegen seiner Einfachheit von vielem Nutzen in den Laboratorien seyn wird. Es läßt sich auf alle Körper anwenden, die unterhalb der Temperatur, bei welcher Glas erweicht, ins Sieden gerathen.

Dieses Verfahren besteht darin, daß man einen Ballon von bekanntem Rauminhalte, unter dem Drucke der Atmosphäre und bei einer bestimmten Temperatur, die aber nothwendig über dem Siedepunkte des Körpers liegen muß, mit dem zu untersuchenden Dampfe füllt. Dazu bringt man in einen Ballon, der zu einem Halse ausgezogen ist, einen Ueberschuß von der Substanz und erhöht die Temperatur so weit es dienlich ist. Will man den Versuch beenden, so schmelzt man den Hals der Retorte mittelst des Löthrohrs zu. Man beobachtet die Temperatur des Ballons und den Druck der Atmosphäre, bestimmt darauf das Gewicht von der im Gefäße gebliebenen Substanz und dann das Volumen des Ballons.

Die einzigen Bedingungen, welche sich schwer erfüllen lassen, sind die Gleichheit und die genaue Bestimmung der Temperatur. Es gelingt indess, wenn man den Ballon in ein Bad von siedendem Wasser stellt

oder in eine von mehr oder weniger concentrirter Schwefelsäure, oder auch in eine von dem leichtflüssigen Metallgemische des Hrn. d'Arcet. Im ersten Falle ist die Temperatur eine bestimmte; im zweiten kann man sie durch ein Quecksilberthermometer ausmitteln; im dritten muß man aber ein Luftthermometer gebrauchen.

In der Ueberzeugung, daß diese Verfahren häufig gebraucht werden wird, glaube ich, die verschiedenen Abänderungen, deren es fähig ist, und die Art, die Resultate zu berechnen, etwas näher angeben zu müssen.

Ich wende drei verschiedene Apparate an. Der erste dient für Temperaturen von 150° bis 200° C., der zweite für solche, die nicht 150° überschreiten, und der dritte für höhere, welche bis zur anfangenden Rothglühhitze gehen können.

Im ersten Falle (Fig. 2. Taf. IV) hängt man unten an den Ballon eine Masse Blei (P), mittelst eines Bleistreifens (LL), den man an dem Halse des Ballons mit einem Platindrahte oder mit einem andern Bleistreifen befestigt. Den so beschwerten Ballon bringt man in eine Glasglocke, welche in einem eisernen Kasten steht und mit Sand (SS) umschüttet ist. In die Glasglocke gießt man, bis auf zwei Zoll von ihrem Rande (RR), concentrirte Schwefelsäure, und bedeckt sie dann mit einer Kupferplatte (II), in welche drei Löcher gebohrt sind, ein kleineres, um die Spitze des Ballons hindurchzulassen, und zwei größere, um Thermometer hineinzutauchen. Rings um die Spitze des Ballons legt man glühende Kohlen (CC), um zu verhüten, daß der Ueberschuß von der in den Ballon

gebrachten Substanz sich an dieser Stelle verdichte. Nach diesen Anordnungen macht man Feuer im Ofen und erhöht die Temperatur ziemlich rasch bis auf 10 bis 12 Grad unterhalb des Siedepunkts der Substanz. Dann aber muß man das Feuer mäßigen, damit der Dampf, welcher von dem Ueberschusse des Körpers herrührt, nicht gar zu heftig herausströme. Man bringt nun die Temperatur allmählig bis auf 30° oder 40° über den Siedepunkt des Körpers, und wenn man ungefähr bis zu dem Punkte gekommen ist, wo man einhalten will, verschließt man die Ausgänge des Ofens, läßt die Temperatur ins Gleichgewicht kommen und schmelzt die Spitze des Ballons mittelst der Löthrohrflamme zu. Man zeichnet nun die Temperatur des Bades auf, so wie den Druck der Atmosphäre. Nachdem der Apparat erkaltet ist, wägt man den Ballon, wodurch man das Gewicht des Dampfes erhält. Man bricht alsdann die Spitze des Ballons unter Wasser oder Quecksilber ab und mißt die darin gebliebene Luft, um sie in Rechnung zu ziehen. Dann füllt man den Ballon mit destillirtem Wasser und wägt ihn aufs Neue, um seinen Rauminhalt zu erfahren. Endlich füllt man ihn mit trockner Luft und wägt ihn zum dritten Male. Der Versuch ist jetzt beendet, da man alle erforderlichen Angaben besitzt, um das Volumen und das Gewicht des Dampfes für eine gegebene Temperatur zu bestimmen.

Braucht man nur eine Temperatur unter 150° C., so kann man dem Apparate eine Abänderung geben, die seine Anwendung bequemer und weniger zeitraubend macht. Zu diesem Zwecke nimmt man, zur Festhaltung des Apparats, statt des Bleiballastes einen Be-

cher voll Quecksilber (*M'* Fig. 3 Taf. IV), mittelst einiger Bleistreifen, die man am Halse des Ballons und an der Randleiste des Pokals mit Platindrähten befestigt. Um den Apparat zu erwärmen, bringt man ihn in einen eisernen Kasten (*MM*), der Quecksilber enthält, und umgiebt ihn mit einem Muffe, welchen man bis *EE*, zwei Zoll von seinem Rande, entweder mit reinem Wasser füllt oder mit Schwefelsäure, die nach der Temperatur, welche man erreichen will, mit der nöthigen Menge Wasser verdünnt ist. Um das Schaukeln des Muffs zu verhindern, legt man auf ihn ein Brett (*PP*), in das ein Loch gebohrt ist, welches gleichen Durchmesser mit dem innern Theile des Muffs besitzt, also weiter ist als der Ballon. Außerdem ist er mit einigen eisernen oder bleiernen Stangen (*BB*) versehen, die sein Gewicht vermehren und dem ganzen Apparate eine größere Festigkeit verleihen. Endlich befestigt man auf der Oeffnung im Brette eine Bleiplatte (*II*), die, wie beim vorigen Apparate, durchbohrt ist und als Träger für einige Kohlen (*CC*) dient. Uebrigens wird der Versuch auf dieselbe Weise und mit denselben Vorichtsmafsregeln, wie der vorige, angestellt.

Der letzte dieser Apparate läfst sich noch schneller erhitzen; man sieht besser das Innere des Apparats; der Glascyliner ist weniger dem Zerschlagen unterworfen; aber man darf, wegen der Anwendung des Quecksilbers, kaum die Temperatur von 150° C. überschreiten. Da das Quecksilberbad stets eine höhere Temperatur als die Flüssigkeit besitzt, so verflüchtigt sich an den Theilen (*OO*) eine sehr beträchtliche Menge dieses Metalls, dessen gefährlichem Einflusse

man schwerlich ausweichen kann. Ueberdies wird das Quecksilber von einer Säure, die, ohne zu kochen, eine sehr hohe Temperatur ertragen kann, stark angegriffen.

Ueber 150° hinaus, muß man also den ersten Apparat gebrauchen. Der Versuch dauert bei diesem zwar länger und erfordert beim Heizen mehr Sorgfalt; aber dafür ist er wenigstens gefahrlos; denn da die Glocke von allen Seiten unterstützt ist, so hat man, falls sie zerbräche, immer Zeit sich zu entfernen, ehe die Säure sich in das Sandbad zieht.

Den Gebrauch des Oels habe ich bei diesen Versuchen ganz vermieden. Bei einer hohen Temperatur schwärzt sich dasselbe, wo es mit dem Quecksilber in Berührung kommt, und man sieht nicht mehr das Innere des Ballons. Ueberdies sind seine Dämpfe sehr beschwerlich, sowohl wegen ihres Nachtheils für die Gesundheit, als auch wegen ihrer leichten Entzündlichkeit; auch wird der ganze Apparat nach einigem Gebrauche dermaßen befudelt, daß man ihn nur mit Mühe und Ekel gebrauchen kann. Ich bin überzeugt, ein Jeder findet bei dieser Art von Versuchen, daß die Schwefelsäure unter allen Flüssigkeiten die wenigsten Unannehmlichkeiten darbietet.

Um den Gebrauch des Apparats zu verdeutlichen, will ich die Resultate eines über den Joddampf angestellten Versuches anführen.

Jod. Die Untersuchungen des Hrn. Gay-Lussac über das Jod haben so gerundete und genaue Resultate geliefert, daß über die Rolle dieses Körpers keine Ungewißheit geblieben seyn kann. Die Dichte seines Dampfes direct zu bestimmen, ist also gewisser-

maßen ein überflüssiges Unternehmen. Indess habe ich sie dennoch aus mehreren Gründen zu bestimmen gesucht. Erstlich um eine, freilich sehr wahrscheinliche, Hypothese durch eine positive Angabe zu ersetzen; und zweitens, um die Genauigkeit der von mir gebrauchten Methode zu erproben. Ich glaube die Art, wie ich den Versuch anstellte, etwas näher angeben zu müssen, da sie etwas schwierig ist. Ich nahm Jod, welches über Chlorcalcium destillirt worden war. Es zeigte Krytalle von 8 bis 10 Linien Länge. Ich brachte es in einen Glasballon, dessen Hals ich über der Lampe so weit ausgezogen hatte, daß nur eine Oeffnung von ungefähr einem Millimeter blieb. Der Ballon wurde in ein Bad von Schwefelsäure gebracht, die 200° C. ertragen konnte, ohne zu siedern. Der Joddampf entwickelte sich langsam und erst bei 175° C. drohte die verengerte Stelle des Halses sich zu verstopfen. Unterhalb dieses Punktes verflüchtigten sich die Jodtheile, die sich hier abgelagert hatten, rasch in die Luft und diese Stelle des Gefäßes blieb immer rein. Bei dieser Temperatur wurde demnach die Spitze des Ballons mittelst einer glühenden Kohle erhitzt, die man um dieselbe herumführte, und dann brachte man die Temperatur des Bades langsam bis auf 185° . Der Ballon gebrauchte mehr als eine Stunde, um von 175° bis auf 185° zu gelangen, und der Versuch wurde nicht eher beendet, als bis man keine Tropfen von flüssigem Jod an den Wänden des Gefäßes erblickte. Zu Anfange des Versuches war der Joddampf violett; gegen das Ende wurde aber dessen Farbe so intensiv, daß man durch den Ballon, der doch nur 4 bis 5 Zoll im Durchmesser hielt, weder

das Tageslicht noch die Flamme einer Lampe sehen konnte. An den Rändern war seine Farbe blau, im Widerscheine hingegen völlig schwarz. Bei 185°C. wurde die Spitze des Ballons zugeschmolzen. Nach dem Erkalten wurde der Ballon gewogen, darauf unter Wasser geöffnet und die Menge der zurückgebliebenen Luft bestimmt. Nun wusch man den Ballon mit Kali, um das Jod zu entfernen, füllte ihn mit destillirtem Wasser und wogte ihn aufs Neue. Endlich machte man ihn luftleer, trocknete ihn im Vacuo, nachdem man ihn, um dies zu befördern, erhitzt hatte, füllte ihn mit trockner Luft und wogte ihn zum dritten Male. Folgendes sind die Ergebnisse eines Versuchs, der mit der größten Sorgfalt angestellt wurde *).

*) Durch die Formel: $P - p + (P - p) \delta$, in welcher δ das Verhältniß zwischen der Dichte des Wassers und der Luft unter den beim Versuche Statt findenden Umständen bezeichnet, findet man mit hinlänglicher Annäherung den Rauminhalt des Ballons. Nun berechnet man das Gewicht p'' der Luft, die ihn ausfüllt, und dann hat man $p' + p'' - p$ für das Gewicht des Gemenges von Dampf und Luft. Andererseits corrigirt man das Volumen dieses Gemenges wegen der Temperatur, des Drucks und der Ausdehnung des Glases und reducirt es auf 0° und $0{,}76$. Es ist dann nur noch von diesen beiden Resultaten das abzuleiten, was die zurückgebliebene Luft betrifft. Zu dem Ende reducirt man deren Volumen auf 0° und $0{,}76$, mit Berücksichtigung der Correction wegen des Wasserdampfs, und zieht dasselbe von dem Volumen der Gemenges ab. Eben so macht man es mit ihrem Gewichte, und dann bleiben als endliche Werthe das Gewicht und das Volumen des reinen Dampfes.

Diese Rechnungsart ist zwar ein wenig lang, aber sie ist leicht. Es ist auch zu bezweifeln, ob man sie abkürzen könne, da für jede der Angaben besondere Correctionen erforderlich sind.

107 gr. 582 Ballon voll trockner Luft bei $+24^{\circ}\text{C}$ und $0^{\text{m}},757\text{ B} \dots p$

110,025 - - Dampf u. Luft - 185°C - $0^{\text{m}},757\text{ B} \dots p'$

0,066 Luft in dem Dampfe, gemessen über Wasser bei

22°C und $0^{\text{m}},757$.

664,550 Ballon voll Wasser von $22^{\circ}\text{C} \dots \dots \dots P$.

woraus sich ergibt: 11^{gr},323 für das Gewicht eines Litre's Joddampfs und 8,716 für die Dichtigkeit desselben.

Legt man die von Herrn *Gay - Lussac* beobachtete Dichte der Hydriodsäure, d. h. 4,4288 zum Grunde, so findet man 8,7879. Berechnet man dagegen die Dichte des Dampfs nach dem von diesem Chemiker bestimmten Atomengewicht des Jods, 781,05, so findet man nur 8,6118. Berechnet man das Atomengewicht nach der oben direct gefundenen Dichte, so bekommt man 790,4. Ich gebe diese Werthe nur, um zu zeigen, zwischen welche Grenzen der Fehler eingeschlossen wäre, wenn man den verschiedenen Methoden ein gleiches Zutrauen schenken würde. Es ist mir jedoch sehr wahrscheinlich, daß die gewöhnlichen chemischen Methoden einer weit größern Genauigkeit fähig sind, als die hier von mir angewandten. Ich werde also aus meinem Resultate die Folgerungen nicht weiter ausdehnen, als es geschehen muß, und dasselbe bloß als eine einfache Bestätigung der Ansichten betrachten, die Hr. *Gay - Lussac* über die Verbindungen des Jod's ausgesprochen hat.

Die zuvor beschriebene Gattung von Apparaten und die Methode sind offenbar auf alle Körper anwendbar, die unterhalb der Temperatur, bei welcher Glas erweicht, zum Sieden gebracht werden können. Nur muß man, um einen gleichförmigen und den

Siedepunkt der Schwefelsäure und des Oels übersteigenden Wärmegrad zu erhalten, ein metallisches Bad anwenden, das fähig ist, einen solchen Wärmegrad anzunehmen. Diese Eigenschaft besitzt das leichtflüssige Metallgemisch des Hrn. Darcet. Ich habe mich desselben bei mehreren Gelegenheiten mit einem Vortheile und einer Leichtigkeit bedient, die ich bei weitem nicht erwartet hatte.

Der von mir angewandte Apparat (Fig. 4. Taf. IV.) besteht zunächst aus einer gußeisernen Wanne, die zur Aufnahme des Metallgemisches und des Ballons bestimmt ist. Eine U-förmig gebogene Eisenstange (*aa*), welche in der Mitte des unteren Theils eine kleine Scheibe trägt, dient als Träger für den Ballon und die Thermometer. Sie ist durch einen mehrfach umschlungenen Eisendraht an die Handhaben der Wanne fest gebunden. Der Ballon *b* ist an dem unteren Theile der Eisenstange, mittelst einiger Eisendrähle, befestigt. Die Luftthermometer *tt* sind auf gleiche Weise mit den aufsteigenden Armen der Stange verbunden. Die Wanne ist auf dem Ofen befestigt, entweder mittelst einer durchbohrten Eisenplatte, oder mittelst zweier Eisenstangen, die in die Handhaben greifen.

Das Verfahren bei den Versuchen ist folgendes. Nachdem der Apparat aufgestellt worden, bringt man einige Stücke des Metallgemisches in die Wanne und erhitzt sie bis zu ihrem Schmelzen. Alsdann kann man das Gefäß mit geschmolzenem Metallgemische füllen, ohne befürchten zu dürfen, daß der Glasapparat zer springt, vor allem, wenn man Sorge getragen hat, das Metallgemisch nach und nach hinzuzufügen.

Sobald die Wanne hinlänglich gefüllt ist, erhöht man die Temperatur. Bald kommt die Substanz ins Sieden und entwickelt einen mehr oder weniger raschen Strom von Dampf. Daß der Ueberschuß der Substanz vertrieben ist, ersieht man, wenn der Dampfstrom, der anfänglich mit einem lebhaften Gezische, 3 bis 4 Fuße weit zum Apparate herausfuhr, sich auf zwei bis drei Linien verkürzt, und, ungeachtet der fortwährend steigenden Temperatur, ohne Geräusch entweicht. Ich lasse die Temperatur gewöhnlich 15 bis 20 Minuten lang steigen, schmelze die Thermometer und den Ballon mit dem Löthrohre zu, und entferne alsdann das Feuer. Man kann die Temperatur bis zur anfangenden Rothglühhitze erhöhen; die Gestalt der Apparate leidet dadurch nicht.

Wenn das Bad, beim Erkalten, bis auf 100° oder 200° C. herabgefunken ist, gieße ich das Metallgemisch in eine andere Wanne. Eine dünne Schicht desselben bleibt an dem Glasapparate haften, welche deren Erkalten gleichförmiger macht und sie vor dem Zerspringen bewahrt. Nachdem dieselben zu handhaben sind, schabt man die Schicht von ihrer Oberfläche ab, und nimmt dann mittelst Quecksilbers die letzten Theilchen des Metallgemisches fort, die der mechanischen Operation entgingen.

Die Wägungen und die Rechnung sind übrigens dieselben, wie bei den früheren Versuchen, nur muß man hier erst die Temperatur bestimmen, welche die Luftthermometer angezeigt haben *).

*) Man gelangt dazu mittelst der folgenden Formel:

$$t = \frac{V}{V'} - 1$$

0,00375

Ich will noch ein Beispiel anführen, um zu zeigen, welches Vertrauen diese Methode verdient, und werde dazu den Queckfilberdampf nehmen.

Queckfilber. Unter der geringen Zahl von einfachen Körpern, welche der Gasform fähig sind, habe ich meine Aufmerksamkeit vor allem auf das Queckfilber gerichtet. Sein häufiger Gebrauch bei physikalischen und chemischen Versuchen macht es ohne Zweifel für mehr als einen Fall von Nutzen, die Dichte seines Dampfes zu kennen. Um dieselbe zu bestimmen, bereitete ich mir selbst ganz reines Queckfilber, brachte davon 40 Grammen, die zuvor eine Zeit lang ausgekocht worden, in einen Ballon mit ausgezogenem Halse, und stellte diesen in den mit D'arcets Legirung gefüllten Apparat. Die Temperatur wurde langsam erhöht, aber ungeachtet dieser Vorsicht fuhr der Dampf, wenn man bis zum Siedepunkte des Queckfilbers gekommen war, in einem Strome von solcher Länge und mit einem solchen Gezische

welche eine erste Annäherung für die Temperatur t giebt, wenn V das ganze Volumen des Thermometers ist, V' das Volumen der Luft bei 0° R., welche im Thermometer zurückblieb, im Augenblicke als man dieses verschloß. Um die Temperatur genauer zu erhalten, muß man mittelst des gefundenen Werthes t das Volumen V wegen der Ausdehnung des Glases corrigiren, und den neuen Werth V'' in die Formel einführen, dies giebt

$$t' = \frac{V''}{V'} - 1$$

0,00375.

Alsdann ist die Temperatur t' mit hinlänglicher Annäherung bestimmt.

zum Halfe des Ballons heraus, daß ich fürchtete, eine Explosion würde dem Versuche ein Ende machen. Indefs, nachdem die Entwicklung ungefähr eine halbe Stunde lang angehalten hatte, hörte sie fast augenblicklich auf. Das Feuer wurde nun verstärkt. Und da nach einiger Zeit kein Dampf mehr angetrieben wurde, obgleich der Apparat weit über den Siedepunkt des Quecksilbers erhitzt war, so schmolz ich den Ballon und die Thermometer zu.

das 1te Thermometer zeigte eine Temperatur von 448° C.

das 2te — — — — — 444°

Ich berechnete die Resultate nach dem Mittel 446°

Die übrigen Elemente des Versuchs waren :

01,235186 Rauminhalt des Ballons bei 0° C

06,812 Gewicht des ihn füllenden Quecksilberdampfes

bei 446° C und 0m,765

Zu Ende des Versuchs bemerkte man im Ballon einige Theilchen rothen Quecksilberoxyds. Um zu wissen, bis zu welchem Grade dieser Umstand, der übrigens, wie es schien, gar nicht zu beachten war, Einfluß auf die Resultate haben könnte, wurde der Ballon gewogen, erstlich mit dem Quecksilber, dann voll Wasser, und endlich mit trockner Luft gefüllt; hierauf wurde das Quecksilber, welches sich zu einem einzigen Tropfen gesammelt hatte, und, ohne Verlust, leicht herauszunehmen war, für sich gewogen. Als man das Gewicht des Quecksilbers nach den drei ersten Wägungen berechnete, fand man dasselbe = 0^{gr},820, worin aber das Gewicht des gebildeten Oxyds mit eingeschlossen war. Das Quecksilber für sich wog 0^{gr},812, bei welchem Werthe man stehen blieb.

Als man den Ballon unter Wasser öffnete, füllte er sich fast gänzlich, bis auf eine Luftblase, die so klein war, daß man sie nicht messen konnte, und die ohne Zweifel aus dem Wasser selbst herrührte.

Es folgt aus den obigen Angaben, daß ein Litre Quecksilberdampf $9^{\text{r}},0625$ wiegt, und die Dichte dieses Dampfes, gegen die der Luft, $6,9760$ beträgt.

Nimmt man die Zahl, welche Hr. *Berzelius* für das Atomengewicht dieses Körpers gegeben hat, nämlich $2531,6$, so findet man $27,9134$, eine ganz andere Zahl. Wenn man aber dieselbe durch vier dividirt, bekommt man $6,9785$, was ganz genügend mit dem Resultate des Versuchs übereinstimmt.

Ich will jetzt nicht die Folgerungen aus dieser Thatfache in Bezug auf die Atomentheorie erörtern, da ich bei einer ausführlichen Untersuchung der Quecksilber-Verbindungen wieder darauf zurückkomme. Dagegen will ich sogleich zur Untersuchung der flüchtigen oder gasförmigen Verbindungen einiger Körper übergehen, zwischen welchen sehr viele Analogien Statt finden. Untersuchen wir zunächst den Phosphor und das Arsenik.

Phosphor. Man kann auf verschiedene Weisen zur Dichte des Phosphors gelangen. Ich will sie zunächst aus meinen Versuchen über die Phosphorwasserstoffgase ableiten. Betrachtet man den Phosphorwasserstoff im Miu. von Phosphor (Hydrogene proto-phosphore *)

*) Das Gas, welches man bisher *Hydrogene proto-phosphore* genannt hat, enthält, wie Prof. H. Rose gefunden, theils mehr, theils weniger Phosphor als das selbstentzündliche Gas (das bisherige H. per-phosphoré). Das sogenannte Hydrogene proto-

als zusammengesetzt aus 3 Volnm. Wasserstoff und 1 Vol. Phosphordampf, die zu 2 Volumen verdichtet sind, so findet man:

$$1,213 \times 2 = 2,426 \dots 2 \text{ Vol. Phosphorwasserstoff im Min.}$$

$$0,0687 \times 3 = 0,2061 \dots 3 \text{ Vol. Wasserstoff}$$

$$\hline 2,2199 \text{ Dichte des Phosphordampfes.}$$

Nimmt man 200 für das Atomengewicht des Phosphors an, und 1,026 für die Dichte des Sauerstoffs, so hat man 2,2052 für die des Phosphordampfes. Der Versuch stimmt also hier sehr wohl mit der Rechnung.

Um mich der Genauigkeit dieses Resultates zu versichern, untersuchte ich den Chlorphosphor im Min. von Phosphor. Der von mir angewandte siedete unter dem Druck von 0^m,765, bei 78° C. Ich bestimmte die Dichte seines Dampfs in dem Gay-Lussac'schen Apparate. Die Data dieses Versuches und die daraus abgeleiteten Dichtigkeiten sind folgende:

18,347 Chlorphosphor im Min.

322 Cubikcentimeter Dampf

100° C. Temperatur des Dampfs

0^m,078 Quecksilbersäule über dem Bade

} 0^m,767 Baromet.
26°,5 Temperat.

68.3532 Gewicht eines Liters Chlorphosphor im Min. bei 0°
und 0^m,76

4.8750 Dichtigkeit desselben.

phosphoré, welches durch Erhitzung der phosphorigten oder unterphosphorigten Säure erhalten wird, enthält nach Prof. H. Rose's Versuchen beständig *mehr* Phosphor als das selbstentzündliche Gas, ist aber ein Gemenge von sehr ungleicher Beschaffenheit (diese Ann. Bd. 82. S. 199. Bd. 84. S. 191. und Bd. 85. S. 23 u. 215. Da Hr. D. sein Hydrogène proto-phosphoré auf diesem Wege dargestellt hat, so können auch seine Berechnungen auf kein besonderes Vertrauen Anspruch machen. Ueberdies wird die Erhöhung des Phosphoratoms auf 200 durch nichts gerechtfertigt.

P.

Da es nun nicht zu bezweifeln steht, daß der Chlorphosphor im Min. aus 3 Vol. Chlor und 1 Vol. Phosphordampf zusammengesetzt ist, so hat man:

$$\begin{array}{rcl}
 2,470 \times 3 & = & 7,410 \quad 3 \text{ Vol. Chlor} \\
 & & 2,2052 \quad 1 \text{ Vol. Phosphor} \\
 \hline
 & & 9,6152 \\
 2) & & \hline
 & & = 4,8076
 \end{array}$$

d. h. 3 Vol. Chlor und 1 Vol. Phosphor, verdichtet zu 2 Volumen.

Untersuchen wir jetzt die Verbindungen des Arseniks mit Wasserstoff und Chlor.

Arsenik. Ich bereitete den Arsenikwasserstoff auf die gewöhnliche Weise, d. h. mittelst Chlorwasserstoffsäure aus einer Legirung von Arsenik und Zinn. Dieses Gas, mit einer Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyde behandelt, wird bald absorbirt; wie groß aber auch die Menge des angewandten Kupfersalzes seyn mag, selbst wenn die Berührung mehrere Tage lang gedauert hat, ist die Absorption nicht vollständig, so bald man das Gas gebraucht, welches zu Anfange aufgefangen wurde. Der Rückstand rührt jedoch nicht von der Luft der Gefäße her; vielmehr besteht er hauptsächlich aus einem, ganz von Arsenik befreiten, Wasserstoffgase. Die Kupferlösung wird getrübt, und läßt einen reichlichen Niederschlag von schwarzer Farbe fallen; der aus Arsenikkupfer (Arseniure de Cuivre) besteht. Quecksilber mit diesem Niederschlage behandelt, löst ihn bald zum Theil auf und verdickt sich dadurch beträchtlich.

Nachdem ich drei große Probegläser mit Gas bei Seite gesetzt hatte, untersuchte ich den Inhalt des vierten nach der obengenannten Methode. 100 Th.

Gas hinterliessen 69,7 reines Wasserstoffgas. In dem fünften fand ich auf dieselbe Weise 68,7 und 68,8 Wasserstoffgas in 100 Thl.

Das Gas brannte, ohne etwas abzusetzen. Seine Flamme war keinesweges weiss. Beim Verpuffen mit Sauerstoffgas absorbirte es von diesem genau die Hälfte seines Volumens. Hiernach findet man leicht, in welchem Verhältnisse Arsenikwasserstoffgas und Wasserstoffgas darin enthalten sind.

Aetzenden oder verflüchteten Sublimat, wie beim Phosphorwasserstoffgase, zu dieser Analyse anzuwenden, ist unmöglich. Ein grosser Theil des Gases verschwindet nämlich, das Arsenik setzt sich als Hydrüre ab, und man erhält Quantitäten von Chlorwasserstoff, die, so weit ich aus der geringen Zahl der von mir angestellten Versuche schliessen kann, veränderlich sind. Die von HH. *Gay-Lussac* und *Thenard* angegebene Methode gelingt sehr gut und bietet keine Schwierigkeit dar. Geschmolzenes Zinn absorbirt das Arsenik und setzt das Wasserstoffgas in Freiheit.

100 Theile des Gases, von welchem schwefelsaures Kupferoxyd 24 Thl. absorbirten und 76 Thl. reines Wasserstoffgas übrig liessen, gaben, nachdem sie in einer gekrümmten Glocke mit fließendem Zinn in Berührung gebracht worden, 111,5 Thl. vollkommen reines Wasserstoffgas. 24 Thl. Arsenikwasserstoffgas gaben also $111,5 - 76 = 35,5$ Wasserstoffgas. Das Arsenikwasserstoffgas enthält folglich *ein und ein halbes* Vol. Wasserstoffgas.

Da hiedurch das Verhältniss des Arsenikwasserstoffgases zum Wasserstoffgase in dem Gemenge bekannt war, so wurde es leicht, mit Genauigkeit zu bestim-

men, wie viel Sauerstoffgas zur vollständigen Verbrennung des Arsenikwasserstoffgases nöthig sey. 100 Theile eines Gases, welches 32 Arsenikwasserstoff und 68 Wasserstoff enthält, mit 200 Thl. Sauerstoffgas gemischt, absorbirten davon in einem Versuche 82, in einem anderen 85 Thl. Abgerechnet die 34 Thl. Sauerstoff, welche zur Verbrennung des freien Wasserstoffs nöthig gewesen, bleiben 48 oder 49 Sauerstoff für die 32 Thl. Arsenikwasserstoff. Es ist klar, daß zu einem Vol. Arsenikwasserstoffgas ein und ein halbes Vol. Sauerstoffgas erforderlich sind.

Die Resultate dieser Verbrennung waren ohne Zweifel Wasser und arsenige Säure. Der Ueberschuß von Sauerstoff verhinderte die Ablagerung von Arsenik unter der Gestalt von Hydrüre, und so verband sich dieß Metall gänzlich mit dem Sauerstoffe. Auf der andern Seite ließ die Untersuchung des Rückstandes keine Spur von freiem Wasserstoffgas entdecken. Was die erzeugte Säure betrifft, so nehme ich an, daß sie arsenige Säure war, weil das Wasser den Niederschlag, der sich an den Wänden des Eudiometers gebildet hatte, schwer auflöste, weil die Lösung keine recht hervortretende saure Reaction zeigte, und vor allem, weil der pulverige Niederschlag, der bei der Verpuffung entstand, weder Feuchtigkeit anzog, noch sonst verändert wurde, als man den inwendig mit ihm überzogenen Eudiometer an der Luft liegen ließ.

Hier, wie beim Proto - Phosphorwasserstoffgase, erfordert also jedes Volumen Gas ein und ein halbes Volumen Sauerstoffgas, und es entstehen dabei Wasser und arsenige oder phosphorige Säure.

Wir wollen nun sehen, wie diese Schlüsse mit der durch den Versuch gefundenen Dichte übereinstimmen. Ich mußte sie nothwendigerweise bestimmen, da die Chemiker, welche sich vor mir mit diesem Gegenstande beschäftigt hatten, das freie Wasserstoffgas nicht in Rechnung nahmen. Mittels der vorherigen Bestimmungen wird indess der Versuch leicht, und einer grossen Genauigkeit fähig. Ein solcher Versuch gab Folgendes.

Der Ballon, 2,520 Litres. fassend, wog mit trockner Luft gefüllt 286,376, bei der Temp. von $7^{\circ},5$ C. und einem Barometerstande von 0^m,756. — Bei der Temp. 15° C. und unter dem Druck von 0^m,756, mit einem Gemenge von Wasserstoffgas, Arsenikwasserstoffgas und atmosphärischer Luft gefüllt, das mit Feuchtigkeit gesättigt war, wog er 285,348.

Daraus wurden die Verhältnisse der im Gemenge enthaltenen Gase folgendermassen berechnet. Die Luft rührte von der her, welche beim Evacuiren des Ballons in demselben zurückgeblieben war. Die Spannkraft dieser betrug 0^m,006 und ihre Temperatur 15° C. — Andererseits, als das Gas, nachdem es gewogen war, über Quecksilber gebracht und mit schwefelsaurem Kupferoxyde zerlegt wurde, fand sich, im Mittel, von 100 Thl. des ganzen Gases, eine Absorption von 23,36, vom Arsenikwasserstoffgas herrührend.

Nach gemachter Reduction für die Temperatur, den Druck und den hygrometrischen Zustand, fand man dafs der Ballon enthalten hatte.

0,019 atmosphärische Luft	0,0246
1,786 Wasserstoffgas	0,1596
0,550 Arsenikwasserstoffgas	1,9263
<hr/>	
21,355 trockne Gase bei 0° und 0m,76	= 26,1105
woraus man findet: 36,5023 als Gewicht eines Litres Arsenik-	
wasserstoffgas	
2,695 als Dichte dieses Gases.	

Nimmt man an, daß dieses Gas, wie ich gezeigt habe, ein und ein halbes Vol. Wasserstoffgas enthält, so findet man: $2,695 - 0,1032 = 2,5918$ als Gewicht des Arsenikdampfes, der in einem Volumen dieses Gases enthalten ist, und wenn man annimmt, dieses Gas habe zur Formel: As H_6 , so wird das aus dieser Wägung abgeleitete Atomengewicht des Arseniks 940,24 seyn, statt 940,77 wie es Hr. *Berzelius* annimmt. Die Abweichung ist zu klein, als daß ich es für nützlich halte, das Atomengewicht abzuändern, bei welchem dieser berühmte Chemiker stehen geblieben ist. Sie wird noch geringer, wenn man erwägt, daß nach Hrn. *Berzelius* 100 Thl. Arsenik an Sauerstoff 31,907 absorbiren, woraus sich 940,23 für das Atomengewicht dieses Metalls ergibt, und nicht 940,77, wie es derselbe wahrscheinlich durch einen Schreibfehler angiebt.

Dieses Resultat ist also so genau, als man es erwarten konnte. Untersuchen wir es jetzt in Bezug auf den Arsenikdampf. In der Formel As H_6 hat man 1 Vol. Arsenikdampf und 6 Vol. Wasserstoffgas verdichtet zu 4; ein Resultat, das wenig vereinbar mit der Einfachheit ist, die man bei den Verbindungen und Verdichtungen der Gase gewohnt ist. Es ist also besser, das von Hrn. *Berzelius* gegebene Atomengewicht des

Arsenike durch *zwei* zu dividiren, und das Arsenikwasserstoffgas durch As H^3 darzustellen. In diesem Falle verdichten sich 3 Vol. Wasserstoffgas und 1 Vol. Arsenik zu 2 Vol. Dies giebt ein Resultat, ganz demjenigen ähnlich, was das Proto-Phosphorwasserstoff geliefert hat.

Was die Dichte des Arsenikdampfs betrifft, so hat man $(2,695 \times 2) - (0,0687 \times 5) = 5,1859$, woraus man 470,12 für das Gewicht seines Atomen findet.

Es ist sehr wahrscheinlich, daß es zwei Chlorure von Arsenik giebt. Läßt man trocknes Chlor über gepulvertes Arsenik streichen, so erhält man, vor allem mit Hülfe einer gelinden Wärme, das flüssige Chlorur, welches der arsenigen Säure entspricht. In den Theilen des Apparats, wo dieser Körper mit einem Ueberschusse von Chlor in Berührung steht, bemerkt man aber, daß sich eine weiße krySTALLisirte Substanz bildet, welche ich geneigt bin als das der Arseniksäure correspondirende Perchlorur zu betrachten. Uebrigens hat mir die Zeit nicht erlaubt, einen directen Versuch über diesen Gegenstand anzustellen.

Was das Protochlorur betrifft, so habe ich dasselbe durch zwei verschiedene Verfahren erhalten, die sich mit gleicher Bequemlichkeit und Sicherheit anwenden lassen. Das erste besteht darin, daß man trocknes Chlorgas in eine gebogene Röhre (allonge) leitet, die gepulvertes Arsenik enthält und am Ende in eine mit Eis umgebene Eprouvette gesteckt ist. Das Chlorur geht in Tropfen über und wird auf diese Art in großer Menge erhalten. Um es rein zu bekommen, darf man es nur über gepulvertes Arsenik destilliren, wodurch das etwa gebildete Perchlorur zerlegt wird.

Im Falle man fürchtete, daß das angewandte Arsenik eine Beimengung von andern Metallen enthielte, ist es bequemer, arsenige Säure durch Chlorwasserstoffsäure zu zersetzen. Diese läßt sich leicht ausführen. Man bringt in eine Tubulatretorte 30 bis 40 Grm. arsenige Säure, nebst 300 bis 400 Grm. concentrirter Schwefelsäure. Man erhitzt das Gemenge bis 80° oder 100° C. und schüttet dann durch die Tubulaturöffnung einige Stücke vorher geschmolzenen Kochsalzes hinein. Bei fortwährender Erhitzung und erneuter Hinzufügung von Kochsalz erhält man eine Menge Chlorarsenik im Min., das in Tropfen längs dem Halse der Retorte herabfließt, und sich in einem erkalteten Gefäße sammeln läßt. Chlorwasserstoffsäure entwickelt sich wenig oder gar nicht. Dagegen geht zu Ende der Operation öfters das Hydrat vom Chlorarsenik im Minim. über, ohne Zweifel aus dem Grunde, weil die Schwefelsäure alsdann zu sehr verdünnt worden ist. Man sieht dieses daran, daß sich die erhaltene Flüssigkeit in zwei Schichten theilt. Das reine Chlorur nimmt den Boden des Gefäßes ein; das Hydrat haltende findet sich oben darauf. Diese letztere ist flüssig, durchsichtig, farblos (blanc), und dickflüssiger als das reine Chlorur. Um das Hydrat zu zersetzen, muß man das Destillat über eine zweckmäßige Menge concentrirter Schwefelsäure abziehen.

Welches dieser beiden Verfahren man auch anwenden möge, so erhält man doch, mittelst der angegebenen Vorichtsmaßregeln, das Proto - Chlorur wasserfrei und rein. Dieser Körper ist flüssig, farblos (blanc) und durchsichtig; auch raucht er ein wenig an der Luft. Mit Wasser in Berührung gebracht, zer-

setzt er dasselbe offenbar, da sich Chlorwasserstoffsäure und arsenige Säure bilden, welche letztere sich in Flocken absetzt oder, wenn das Wasser in hinreichender Menge da ist, sich in diesem auflöst. Man könnte daraus die Zusammensetzung des Porto - Chlorure ableiten. Wären aber neue Bestimmungen über das absolute Gewicht des Arsenikatoms oder über die Zusammensetzung der arsenigen Säure nöthig, so würde dies Verfahren offenbar das beste zur Anstellung solcher seyn.

Das Chlorarsenik im Minim. siedet bei 132° C. Seine Dichte ist gröfser als die des Wassers. Da es Quecksilber leicht angreift, habe ich keine Spannkraft nicht direct bestimmen können. Die Producte, die aus dieser Einwirkung hervorgehen, habe ich nicht untersucht, jedoch habe ich mich überzeugt, daß das Chlorure, auch ohne Wärme, sehr bald zersetzt und dabei ein fahlbraunes Pulver gebildet wird. Die Natur des letztern habe ich nicht ausgemittelt. Obgleich die Einwirkung augenblicklich mit der Berührung anfängt, so sind doch, sobald man mit etwas beträchtlichen Massen arbeitet, mehrere Tage erforderlich, ehe sie aufhört.

Aus demselben Grunde habe ich die Dichte des Dampfes dieses Körpers nicht mit dem Apparate des Hrn. Gay - Lussac bestimmen gekonnt, sondern dazu denjenigen anwenden müssen, welchen ich vorhin beschrieben habe. Folgendes sind die Resultate des Versuchs:

Ballon, voll trockner Luft	97,432	} Baromet. 0m,758 Temp. 25° C.
- - Dampf bei 175° C.	99,420	
- - destill. Wass. bei 23° C.	638,740	

8*,1852 Gewicht eines Litres vom Chlorarsenik im Minim.
6,3006 Dichte gegen die der Luft.

Legt man die vorhergehenden Versuche über das Arsenikwasserstoffgas oder vielmehr das Atomengewicht des Arseniks zum Grunde, so hat man:

$$\begin{array}{rcl} 1 \text{ Vol. Arsenikdampf} & . & . & 5,1839 \\ 3 \text{ Vol. Chlor} & . & . & . & 7,4100 \\ \hline & & & 12,5939 \end{array}$$

Nimmt man an, daß 3 Vol. Chlor und 1 Vol. Arsenikdampf zu 2 Vol. verdichtet sind, so ist $\frac{12,5939}{2} = 6,2969$ die Dichte des Proto-Chlorurs. Legt man das von Hrn. Berzelius gegebene Atomengewicht zum Grunde, so würden 6 Vol. Chlor und 1 Vol. Arsenikdampf zu 3 Vol. verdichtet seyn; man würde also auf die sehr abweichenden und wenig wahrscheinlichen Zahlen gerathen, die uns das Arsenikwasserstoffgas schon dargeboten hat.

Ich wollte diesen Versuchen eine vergleichende Untersuchung der Phosphor- und Arsenik-Metalle hinzufügen. Da aber Hr. Heinrich Rose, in Berlin, mit Versuchen über diesen Gegenstand beschäftigt ist, so werde ich mich auf die Analyse des Phosphor-Kalks und -Baryts beschränken, deren Zusammensetzung derselbe nicht bestimmt hat *) und die in vieler Beziehung das meiste Interesse besitzen. Die Bereitung derselben, nach der von Hrn. Dulong gegebenen Vorschrift, ist sehr leicht. Man braucht also nur

*) Prof. H. Rose hat schon vor längerer Zeit diese Verbindungen untersucht, und wird seine Resultate darüber späterhin in seiner Abhandlung über die Phosphorverbindungen mittheilen. P.

reine Materialien anzuwenden und den Zutritt der Luft und des Wassers abzuhalten, um genaue Resultate zu erlangen.

Der von mir angewandte Kalk war durch Glühen aus Kreide dargestellt. Er löste sich ohne Aufbrausen in Säuren und gab dabei nur einen unbedeutenden Rückstand. Noch glühend heiß wurde er in Gefäße verschlossen. Von diesem Kalke wägte ich ein oder zwei Stücke ab und brachte sie in eine Glocke, die in horizontaler Lage auf einem Roste lag und in ihrem gekrümmten Theile eine zweckmäßige Menge von reinem und getrocknetem Phosphor enthielt. Der Kalk wurde bis zum Glühen erhitzt, fast bis zum Erweichen des Glases, alsdann der Phosphor in Dampfgehalt über ihn geleitet, und nun der Ueberschuß des letztern durch Erhitzung völlig ausgetrieben. Das offene Ende der Glocke war durch einen Stöpsel von Kreide so weit verschlossen, daß nur ein enger Ausweg für den überschüssigen Phosphor blieb. Der erhaltene Phosphorkalk wurde, noch warm, in ein Fläschchen eingeschlossen und, nach völliger Erkaltung, auf einer Wage gewägt, die unter einem Gehäuse stand, in welchem mehrere Gefäße mit Aetzkalk befindlich waren. Dieser Phosphorkalk zeigte bei meinen Versuchen stets die folgenden Eigenschaften. Seine Farbe war die des Hematits, nur ein wenig heller, aber ziemlich lebhaft. Er ließ sich leicht pülvern, war aber stets härter, als der angewandte Kalk. Er besaß niemals Metallglanz. Endlich war er zusammenge setzt aus:

Phosphor	86,35	.	.	86,93
Kalk	63,35	.	.	63,05
	<hr/>			
	100,00			100,00

Die am besten zu diesen Resultaten stimmende Hypothese ist die, daß sich beide Körper zu gleichen Atomen verbinden. Sie giebt in der That:

Phosphor	.	.	35,52
Kalk	.	.	64,48
	<hr/>		
			100,00

einen Unterschied zwischen Rechnung und Versuch, wie man ihn nur erwarten konnte.

Größere Schwierigkeiten fand ich bei Bestimmung der Verhältnisse des Phosphorbaryts. Ich wandte anfänglich die obige Methode an und erhielt so die folgenden Resultate:

Phosphor	24,13	.	.	.	24,45	.	.	.	27,66
Baryt	75,87	.	.	.	75,55	.	.	.	72,24
	<hr/>				<hr/>				
	100,00				100,00				100,00

Die Ungleichheit dieser Resultate und die Unmöglichkeit, dieselben auf die Formel zurückzuführen, welche die Zusammensetzung des Phosphorkalks ausdrückt, haben mich bewogen, diese Analyse mit aller mir möglichen Sorgfalt zu wiederholen. Ich gebrauchte dazu besonders dargestellten Baryt, und brachte ihn, nachdem er gewogen war, in horizontaler Lage auf den Rost eines kleinen Ofens. Die Röhre war an einem Ende durch einen Kreidestöpsel auf drei Viertel verschlossen, und gegen das andere Ende zu einer Kugel ausgeblasen, die den Phosphor enthielt. In einigem Abstände von der Kugel war diese Röhre mittelst einer Kautschukröhre mit einem Gefäße ver-

bunden; das vollkommen trocknes Wasserstoffgas lieferte. Nachdem diese Gas eine Zeit lang durch den Apparat geleitet und dadurch die atmosphärische Luft aus ihm getrieben worden war, wurde der Baryt zum Glühen gebracht. Dann liefs man den Phosphor schmelzen, und seinen Dampf, durch den Wasserstoffstrom hinweggeführt, über den Baryt gehen. Der Ueberschuß desselben zerstreute sich in der Luft, wo er sich entflammete. Lange nach geendigtem Versuche und bis zum gänzlichen Erkalten der Röhre, wurde fortwährend Wasserstoffgas durch dieselbe geleitet.

	erhalt. Resultat				berechnet. Resultat			
Phosphor	25,96	.	.	.	25,96	.	.	.
Baryt	74,04	.	.	.	74,04	.	.	.
	<hr/>				<hr/>			
	100,00				100,00			

Das berechnete Resultat stützt sich auf die Annahme, daß 7 Atome Baryt sich mit 12 Atomen Phosphor verbinden. Ich werde weiterhin auf diese Hypothese zurückkommen. Der auf diese Weise erhaltene Phosphorbaryt war bläulichschwarz, zeigte an einigen Punkten Spuren der Schmelzung und hatte gewöhnlich einen sehr deutlichen Metallglanz. Seine Härte war ziemlich beträchtlich.

Hat man nun diese Verbindungen als Phosphor-Metalloxyde oder als Gemenge eines phosphorsauren Salzes und Phosphormetalls anzusehen? Dies zu entscheiden, werden uns die folgenden Betrachtungen erlauben. Die Zusammensetzung des Phosphorkalks beweist nichts; aber die des Phosphorbaryts ist ganz der ersteren Hypothese zuwider. Eine Verbindung von 7 Atomen eines oxydirten Körpers mit 12 Atomen

eines einfachen Körpers streitet zu sehr gegen sonstige Erfahrungen, als daß man geneigt werden sollte, sie anzunehmen. Dagegen hat man in der Annahme, daß das Product ein phosphorsaures Salz mit einem Phosphormetall sey, nach der Bezeichnung des Hrn. Berzelius

Für den Phosphorkalk würde man die Formel auf folgende Art abändern;

Diese Schlüsse stimmen vollkommen überein mit der Wirkung, die das Chlor auf diese Phosphure ausübt. In der Kälte wirkt dasselbe schwach oder gar nicht; in der Wärme aber wird der Phosphorbaryt zersetzt mit einem schwachen Erglühen. Es ist leicht zu ersehen, daß die Producte seyn müssen: Chlorphosphor, Chlorbarium und phosphorhaurer Baryt. Diese beiden letzten Körper finden sich in dem Rückstande, genau in dem Verhältnisse, wie es die Rechnung angiebt.

Man sieht also, daß bei Annahme der zuvor aufgestellten Zusammenstellungsformeln das Proto-Phosphorwasserstoffgas und das Arsenikwasserstoffgas zusammenge setzt seyn würden aus $1\frac{1}{2}$ Vol. Wasserstoff und ersteres aus $\frac{1}{2}$ Vol. Phosphor, letzteres aus $\frac{1}{2}$ Vol. Arsenik, gerade wie das Ammoniak. Die Proto-Chloure dieser beiden Körper schliessen auch $1\frac{1}{2}$ Vol. Chlor und $\frac{1}{2}$ Vol. Phosphor oder Arsenik ein. Ehe ich jedoch in dieser Hinsicht eine bestimmte Meinung fälle, werde ich directe Versuche über den Arsenik-

und Phosphordampf anstellen. Sie werden in einer andern Abhandlung mitgetheilt werden.

Bevor ich diesen Gegenstand verlasse, muß ich bemerken, daß ich bei Behandlung des Phosphorkalks und -Baryts mit Wasser sehr verschiedenartige Producte erhalten habe, was mit der Analyse dieser beiden Verbindungen übereinstimmt. Ich wollte das Nähere dieser Erscheinungen angeben, hätte aber dazu noch mehrere Versuche machen müssen, die ich gegenwärtig nicht anstellen konnte und die überdies in die Reihe derjenigen zu fallen scheinen, welche sich Hr. Heinrich Rose vorgenommen hat. Diese Aufgabe wird also ohne Zweifel von diesem gewandten Chemiker gelöst werden.

(Beschluss im nächsten Heft.)

XII.

*Schwefelblausaures Kali im Speichel des Menschen;
von F. Tiedemann und L. Gmelin.*

[Entnommen, so wie die folgende Notiz, aus dem trefflichen Werke: Die Verdauung nach Versuchen von Friedrich Tiedemann und Leopold Gmelin, Professoren an der Universität zu Heidelberg. Erster Band. 1826.]

Die Gegenwart des schwefelblausauren Kalis im Speichel wurde folgendermaßen dargethan. Man dampfte 69,98 Grm. Speichel, der von einem jungen Manne während des Tabakrauchens erhalten worden war, zur Trockne ab. Es blieben 0,80 Grm. oder 1,14 Procent *)

*) Der Speichel, der ohne Tabaksreiz von einem nüchternen