I.

UNTERSUCHUNGEN

über das oxygenirt-salzsäure Gas und über die Bestandtheile der Salzsäure; nebst einigen im Laboratorio der Roy. Instit. angestellten Versuchen über den Schwefel und den Phosphor

von

HUMPHRY DAVY, Esq.

(Vorgelesen in der königl. Societät d. 12. Julius 1810.) *)

1. *Untersuchungen über die Natur und die Verbindungen des oxygenirt-salzsäuren Gas und über die Bestandtheile der Salzsäure.*

Der berühmte Entdecker der oxygenirten Salzsäure, Scheele, hielt diese Säure für eine ihres Wasserstoffs beraubte Salzsäure, und nannte sie daher *dephlogistisirte Salzsäure*, in sofern er sich dachte, die Salzsäure bestehe aus ihr und aus Wasserstoff. Einige Jahre später stellte H. Berthollet über sie eine große Menge wichtiger und merkwürdiger Versuche an, die ihn auf den Schluß führten, das oxygenirt-salzsäure Gas sey eine Verbindung von salzsäurem Gas mit Sauerstoff; und diese Meinung ist seit ungefähr zwanzig Jahren die allgemein angenommene.

Der D. Henry fand bei seinen sorgfältigen Versuchen über die Zerlegung des salzsäuren Gas **),

*) Nach drei nicht fehlerlosen und hier und da nur von dem, der sich in diese Materien ganz einstudirt hat, zu entziffernden franzos. Uebersetzungen aus den *Philos. Transact.* for 1810. frei bearbeitet von *Gilbert.*

**) In diesen *Annales* J. 1801, B. VII. *Gilbert.*

dafs dieses Gas beim Elektrifiren Wasser hergiebt, und glaubte, dieses Wasser fey schon gebildet in dem falzfauren Gas vorhanden. In meiner Baker'schen Vorlefung auf das Jahr 1808 habe ich schon der Einwirkung des *Kalium's* auf falzfaures Gas gedacht *) und gezeigt, dafs während derfelben Wasserftoffgas in folcher Menge erzeugt wird, dafs es ein Drittel von dem Volum des falzfauren Gas ausmacht; zugleich that ich dar, dafs fich nie anders falzfaures Gas aus der oxygenirten Salzfäure oder aus wafferfreien falzfauren Salzen erhalten läfst, als wenn Wasser oder dessen Elemente gegenwärtig find.

Die Herren Gay-Lussac und Thenard haben in dem zweiten Bande der *Mémoires d'Arcueil* eine große Reihe von Thatfachen über die Salzfäure und die oxygenirte Salzfäure bekannt gemacht **). Einige ihrer Versuche find denen ähnlich, welche ich schon beschrieben hatte, die übrigen sehr interessanten find ihnen eigen. Sie ziehen aus ihnen den Schluß, das salzfaure Gas enthalte 0,25 seines Gewichts an Wasser, und die oxygenirte Salzfäure könne durch keinen andern Körper zerfetzt werden, als nur durch Wasserstoff und durch folche Körper, die mit ihr Tripel-Verbindungen eingehen.

Eine der merkwürdigsten Thatfachen, welche sie angeben, und die auch ich schon angeführt hat-

*) *Annalen J. 1810. Neue Folge. B. V. S. 460. Versuche über die Zerlegung der Salzfäure. Gilbert.*

**) *Annalen J. 1810. N. F. B. V. S. 8 f. Gilbert.*

te, betrifft das Verhalten der Kohle in oxygenirt-salzsaurem Gas. Hat man nemlich die Kohle zuvor durch Calciniren in heftigem Feuer von Wasserstoff und von Feuchtigkeit befreit, so wird durch sie das oxygenirt-salzsaure Gas gar nicht verändert, auch wenn man sie mittelst einer Volta'schen Batterie in diesem Gas weißglühend erhält. Dieser Versuch, den ich mehrmals wiederholt habe, erregte in mir den Zweifel, ob das oxygenirt-salzsaure Gas überhaupt Sauerstoff enthalte; — wenn man gleich allgemein annimmt, daß es des Sauerstoffs mehr, als irgend ein anderer Körper, in einem Zustande in sich schliesse, in welchem er die Verbindung sehr leicht verlasse. Ich glaubte daher durch *genauere Untersuchungen*, als die bisherigen, *die Gegenwart von Sauerstoff in dem oxygenirt-salzsauren Gas prüfen zu müssen, um sie auf eine entscheidende Weise entweder darzuthun, oder sie zu widerlegen.*

Wenn man in ein luftleer gepumptes Glasgefäß, worin sich *Zinn* befindet, oxygenirt-salzsaures Gas in hinlänglicher Menge steigen läßt, so verschwinden beim Erhitzen Zinn und Gas und es entsteht eine tropfbare Flüssigkeit, welche völlig dieselbe als *Libav's rauchender Geist* ist. Wäre dieser Körper eine Verbindung von Salzsaure mit Zinn-Oxyd, so müßte, schien es mir, Ammoniak das Zinn-Oxyd aus demselben abscheiden. — Ich brachte daher Ammoniakgas mit einer kleinen Menge dieser Flüssigkeit, über Quecksilber, in Berührung; sie verschluckte dieses Gas unter starkem Er-

hitzen, es entstand aber kein gasförmiges, sondern bloß ein festes Product, welches von mattweißer Farbe war und sich beim Erhitzen unter Ausstoßen eines dicken, stechenden Dampfs ganz verflüchtigte. — Ein ähnlicher, mit aller Sorgfalt gemachter, Versuch, bei welchem ich Ammoniak in großem Uebermaß genommen hatte, bewies, daß Libav's Geist sich durch Ammoniak nicht zersetzen läßt, sondern damit zu einer neuen Verbindung zusammentritt.

Wenn *Phosphor* in oxygenirt-salzsäurem Gas verbrennt, so bilden sich, wie ich gezeigt habe *), zwei verschiedene Producte, ein tropfbares und ein festes. Nach der allgemein angenommenen Theorie über die Natur des oxygenirt-salzsäuren Gas müßte das *flüssige Product* eine Verbindung von Salzsäure mit phosphoriger Säure, und das *feste Product* eine Verbindung von Salzsäure mit Phosphorsäure seyn. Befänden sich die Säuren des Phosphors wirklich in diesen Verbindungen, so müßte es, dünkte mir, nicht schwer seyn, sie daraus darzustellen und dadurch die Gegenwart von Sauerstoff in der oxygenirten Salzsäure zu beweisen. Ich verschaffte mir zu dem Ende eine beträchtliche Menge des *festen Products*, und sättigte es mit *Ammoniak*, indem ich es in einem mit Ammoniakgas gefüllten Gefäße erwärmte. Es wirkte heftig und unter starkem Erhitzen auf dieses Gas, und beide Körper verbanden sich zu einem undurchsichtigen *weißen Pulver*. Bestand nun dieses Pulver aus trockenem salz-

*) *Annalen J.* 1810. N. F. B. V. S. 464 f. *Gilbert.*

saurem und phosphorsaurem Ammoniak, so mußte ich beim Glühen derselben Phosphorsäure erhalten; denn das salzsaure Ammoniak ist sehr flüchtig, und um aus dem phosphorsauren Ammoniak das Ammoniak auszutreiben; reicht eine Hitze hin, welche kleiner als die des Rothglühens ist. Ich brachte daher etwas von dem Pulver in eine Röhre aus grünem Glase, machte diese luftleer und brachte sie über einer Weingeißlampe zum Rothglühen. Zu meinem großen Befremden fand sich, daß das Pulver in dieser Hitze sich weder verflüchtigte noch sich zersetzte, auch keinen gasförmigen Körper aus sich entband; eine Merkwürdigkeit, die mich bestimmte, die Eigenschaften dieses größtentheils aus oxygenirter Salzsäure und Ammoniak bestehenden pulverartigen Körpers genauer zu untersuchen.

Dieser Körper ist ohne Geschmack und ohne Geruch und scheint im Wasser unauflöslich zu seyn, da er im kochenden Wasser keine sichtbare Veränderung erlitt. Schwefelsäure, Salzsäure und Salpetersäure schienen ihn nicht anzugreifen; eben so wenig eine starke Kalilauge. Die einzigen Mittel, ihn zu zersetzen, schienen zu seyn das *Verbrennen* und die *Einwirkung von glühend schmelzendem Kali-Hydrat* *). Als ich ihn in der Flamme einer

*) Der Leser wird sich aus den Untersuchungen, die er im vorigen Bande dieser *Annalen* S. 58 f. in Herrn Davy's Baker'scher Vorlesung auf das Jahr 1809 gefunden hat, erinnern, daß H. Davy mit diesem Namen (*Kali-Hydrat*) das nach Berthollet's Art dargestellte *Kalk* bezeichnet, weil es, auch nachdem man es eine geraume Zeit lang im

Weingeisflampe rothglühend machte, gab er schwache Spuren von Verbrennen, färbte die Flamme gelb und ließ eine feuerbeständige Säure zurück, welche die Eigenschaften der Phosphorsäure hatte. Auf glühendes Kali - Hydrat im Flusse gebracht, verbreitete er einen Geruch nach Ammoniak, verbrannte bei freier Berührung mit der Luft und schien sich in dem Alkali aufzulösen, aus welchem Schwefelsäure nach diesem Versuche Salzsäure austrieb. Selbst beim Erhitzen in einem Platinrohr schien dieser pulverulente Körper keine Veränderung zu erleiden, und gab, nachdem ich ihn geglüht hatte und dann mit fließendem Kali-Hydrat in Berührung brachte, noch Ammoniak her.

Ich finde, daß möglichst getrocknetes *Ammoniak* weder in der *phosphorhaltigen Flüssigkeit* der Herren Gay-Lussac und Thenard, noch in der *schwefelhaltigen Salzsäure* des Dr. Thomson *) eine Zersetzung bewirkt; denn wenn nur alle Feuchtigkeit aus dem Spiele gebracht ist, entstehen in beiden Fällen kein salzlaures Ammoniak, sondern Producte, welche neue Verbindungen sind. Und zwar ist das mit der *phosphorhaltigen Flüssigkeit* ein *fester Körper* von weißer Farbe, der, wie es scheint, wenn aus ihm ein Theil des Phosphors durch Hitze abgeschieden worden, sich nicht weiter

Glühen und Schmelzen erhalten hat, noch über den fünften Theil seines Gewichts an Wasser, chemisch gebunden enthält. — Das wahre und reine Kalt wird durch Verbrennen des Kaliums erhalten.

Gilbert.

*) *Annalen* N. F. B. V. S. 464. 466.

Gilbert.

zersetzt, selbst wenn man die Hitze bis zum Glühen verstärkt. Auch die neue Verbindung mit der *schwefelhaltigen Flüssigkeit* ist ein *fester Körper*, dessen Farbe, je nachdem er stärker mit Ammoniak geschwängert ist, vom hellen Purpur bis ins Goldgelbe verschieden ist. Da diese Verbindungen keine so gleichförmigen und merkwürdigen Eigenschaften zeigten, als die Verbindung, welche aus dem Phosphor - Sublimat entsteht, so habe ich sie nicht weiter untersucht; es genügte mir, mich überzeugt zu haben, daß bei dieser Art zu verfahren kein Körper entsteht, von dem man weiß, daß er Sauerstoff enthält.

Es wird gesagt, und von vielen Chemikern als Thatfache angenommen, daß *oxygenirt-salzsaures Gas und Ammoniak*, wenn sie auf einander einwirken, Wasser bilden. Ich habe den Versuch mehrere Mahl angestellt und mich überzeugt, daß diese Wirkung *nicht* Statt findet. Vermischt man 15 bis 16 Theile oxygenirt - salzsaures Gas mit 40 bis 45 Theilen Ammoniakgas, so condensiren sich beide Gasarten fast ganz mit einander, und das Product ist, außer 5 bis 6 Theilen Stickgas, wasserfreies salzsaures Ammoniak.

Wenn man gleiche Theile von *oxygenirt-salzsaurem Gas* und von *Wasserstoffgas* mit einander vermischt, so entsteht, wie H. Cruikshank gezeigt hat, ein fast ganz vom Wasser verschluckbares Product. Die Herren Gay - Lussac und Thénard haben angekündigt, dieses Product sey ge-

wöhnliches salzsaures Gas, und während der Operation setzte sich kein Wasser ab. Ich habe eine große Menge von Versuchen über die Einwirkung dieser beiden Gasarten auf einander angestellt. Wenn ich gleiche Theile oxygenirt-salzsaures Gas und Wasserstoffgas über Wasser mit einander vermischte, die Mischung in ein luftleer gepumptes Glasgefäß steigen ließ und sie durch einen elektrischen Funken entzündete, setzte sich jedesmal ein leichter Dunst ab; es erfolgte eine Condensirung von $\frac{1}{10}$ bis $\frac{1}{8}$ des ganzen Volums, und das Gas, welches zurückblieb, war *gemeines salzsaures Gas*. Um den Versuch noch mit mehr Sorgfalt anzustellen, ließ ich die beiden Gasarten in Gefäße, welche salzsauren Kalk enthielten, steigen, und sie in der gewöhnlichen Temperatur sich mit einander verbinden; ich habe es aber nie dahin bringen können, daß sie sich nicht ein wenig condensirt hätten, obgleich diese Verdichtung in dem Verhältnisse kleiner war, als sie weniger Sauerstoffgas oder Wasser enthielten. — Gleiche Volumina von recht reinem *Schwefel-Wasserstoffgas* und von oxygenirt-salzsaurem Gas, die beide gut getrocknet waren, condensirten sich, als ich sie mit einander vermischte, um nicht ganz $\frac{1}{10}$; auf den Wänden des Gefäßes setzte sich Schwefel ab, der etwas oxygenirte Salzsäure zu enthalten schien; aber es erschien kein Wasserdunst, und das rückständige Gas bestand zu $\frac{1}{2}$ aus *salzsaurem Gas*; das übrige war brennbar.

Die Herren Gay-Lussac und Thenard haben durch viele Versuche bewiesen, daß in den bekannten Fällen, wenn man Sauerstoff aus der oxygenirten Salzsäure erhält, *Wasser* gegenwärtig ist und zugleich Salzsäure gebildet wird. Da wir nun aber gesehen haben, daß oxygenirt-salzsäures Gas durch Verbindung mit Wasserstoffgas in salzsäures Gas verwandelt wird, so kann man kaum umhin, zu schließen, daß in allen jenen Fällen der Sauerstoff daher rührt, daß das Wasser, welches gegenwärtig ist, zersetzt wird, und daß folglich die Meinung, salzsäures Gas enthalte gebundenes Wasser, in sich auf einer Annahme beruhe, die noch eines Beweises bedürfte, nemlich auf der Hypothese, daß Sauerstoff in dem oxygenirt-salzsäuren Gas vorhanden sey. Zwar führen die Herren Gay-Lussac und Thenard einen Versuch an, den sie für einen Beweis ansehn, daß das salzsäure Gas $\frac{1}{4}$ seines Gewichts an gebundenem Wasser enthalte; sie erhielten nemlich so viel Wasser, als sie salzsäures Gas durch Bleyglätte steigen ließen. Aber man sieht leicht, daß sich in diesem Fall dieselbe Zusammensetzung bilden mußte, welche durch Einwirkung von oxygenirter Salzsäure auf Bley entsteht; dabei werden der Wasserstoff der Salzsäure *) und der Sauerstoff des Bleioxyds frei, wodurch Bildung von Wasser veranlaßt wird. Die Herren Gay-Lussac

*) Nach der Scheel'schen Hypothese, für die sich H. Davy erklärt, ist nemlich die Salzsäure aus Wasserstoff und oxygenirter Salzsäure zusammengesetzt.

und Thenard selbst scheinen diese Erklärung voraus gesehen zu haben, da sie am Schluß ihrer Abhandlung eingestehen, *man könne*, nach den Thatfachen, welche sie angeführt haben, das oxygenirt-salzsaure Gas für einen einfachen Körper nehmen.

Ich habe die Versuche, welche mich anfangs auf die Vermuthung geführt hatten, *salzsaures Gas* enthalte *gebundenes Wasser* in sich, mit aller möglichen Sorgfalt wiederholt. Lasse ich die Volta'sche Electricität auf salzsaures Gas über Quecksilber einwirken, so verschwindet die Säure gänzlich und es entsteht Calomel unter Entbindung von Wasserstoffgas, dessen Volumen die Hälfte des salzsauren Gas beträgt. — Mit *Kalium* entstehen aus 20 Maals salzsaurem Gas stets 9 bis 11 Maals Wasserstoffgas, wenn das Quecksilber sehr trocken ist. — Bei einigen von meinem Bruder John Davy mit vieler Aufmerksamkeit angestellten Versuchen über die Zersetzung des salzsauren Gas durch *Zinn* und *Zink*, die darin erhitzt wurden, betrug das Volumen des entbundenen Wasserstoffgas ungefähr die Hälfte des Volums des salzsauren Gas, und es bildeten sich dabei dieselben salzsauren Metalle, welche beim Verbrennen des Zinns und des Zinks in oxygenirt-salzsaurem Gas entstehen.

Es erhellet aus diesen Bemerkungen, daß die Ansicht, welche Scheele von der oxygenirten Salzsäure und der gemeinen Salzsäure gefaßt (ob schon aus Mangel einer allgemein angenommenen

Theorie dunkel und schwankend vorgetragen) hat, sich für eine Aussage der Thatfachen nehmen läßt; indeß die Ansicht der französischen chemischen Schule von diesen beiden Säuren, welche so genügend zu seyn schien, bei genauerer Beleuchtung, dem gegenwärtigen Zustande unserer Kenntnisse zu Folge, nur auf einer *Hypothese* beruht.

Oxygenirt-salzaures Gas und Wasserstoffgas, ungefähr in gleichem Volume mit einander vermischt, verbinden sich mit einander und bilden salzaures Gas. Behandelt man dagegen salzaures Gas mit Quecksilber oder mit irgend einem andern Metall, so wird die oxygenirte Salzsäure demselben durch das Metall entzogen, zu welchem es größere Verwandtschaft, als zu dem Wasserstoffe, hat, und es entsteht eine oxygenirt-salzsaure Verbindung, der völlig ähnlich, welche sich beim Verbrennen des Metalls in oxygenirt-salzsaurem Gas bildet, und die man gewöhnlich für gemeine Salzsaure oder für wasserfreie Salzsaure Verbindungen genommen hat. — Die Einwirkung, welche auf diese *Verbindungen* das *Wasser* äußert, erklärt sich sehr leicht aus jener Ansicht. Bringt man Wasser in bestimmtem Verhältnisse zu Libav's Flüssigkeit, so erhält man eine feste krySTALLisirte Masse, aus der sich durch Ammoniak Zinnoxid und salzaures Ammoniak bilden läßt. In diesem Fall scheint der Sauerstoff des Wassers das Zinn zu oxydiren und der Wasserstoff des Wassers sich mit der oxygenirten Salzsäure zu

gemeiner Salzsäure zu verbinden. — Bringt man Waller auf das Product des Verbrennens des *Phosphors* in oxygenirt-salzfauem Gas, so entstehen zwei Säuren, Salzsäure und Phosphorsäure; das Wasser scheint hier dem Phosphor seinen Sauerstoff und der oxygenirten Salzsäure seinen Wasserstoff abzutreten und dadurch letztere in Salzsäure zu verwandeln. — Keine der *Verbindungen des oxygenirt-salzfauen Gas mit verbrennlichen Körpern* läßt sich durch wasserfreie Säuren zersetzen; und das scheint ihr unterscheidender Charakter von den *salzfauen Verbindungen* zu seyn, mit denen man sie bis jetzt vermengt hatte. So z. B. ist das *salzsaure Kali*, im Zustande nach dem Glühen, eine Verbindung von oxygenirter Salzsäure mit Kalium, (ist anders das Mischungsverhältniß, welches Berthollet dafür angiebt, das richtige); das *salzsaure Ammoniak* ist dagegen eine Verbindung von Salzsäure mit Ammoniak und wird durch Einwirkung des Kaliums zerletzt, indem die oxygenirte Salzsäure sich mit dem Kalium zu salzfauem Kali zu vereinigen scheint und das Ammoniak und der Wasserstoff frei werden.

Auf den ersten Anblick scheint die Heftigkeit, mit der verbrennliche Körper in dem oxygenirt-salzfauen Gas *verbrennen*, zu beweisen, daß die verbrennlichen Körper bei diesem Proceß vom Sauerstoff durchdrungen werden; aber Wärme und Licht entstehen hier blos durch die große Kraft, mit der die Verbindung vor sich geht. Schwefel und Metalle, alkalische Erden und Säuren, kommen bei ih-

der Einwirkung auf einander zum Glühen. Man darf daher wohl einen ähnlichen Erfolg bei einer so schnellen Wirkung erwarten, als die ist, welche die oxygenirte Salzsäure auf Metalle und brennbare Körper äußert.

Es scheint ferner für die Hypothese, daß oxygenirte Salzsäure aus Sauerstoff und aus einer Säure als Basis besteht, die Analogie zwischen den Verbindungen des oxygenirt-salzsäuren Gas mit Metallen, mit den gewöhnlichen Neutralsalzen zu sprechen. Sieht man aber sorgfältiger nach, so zeigt sich, daß es schwer ist, eine solche Analogie aufzufinden. Fände sie indess auch Statt, so würde sie sich eben so gut für die entgegengesetzte Lehre *) anführen lassen; denn nach dieser sind die Neutralsalze-Verbindungen von Basen mit Wasser, und die Metalle Verbindungen von Basen mit Wasserstoff, daher dann beim Einwirken von oxygenirt-salzsäurem Gas auf die Metalle, das Metall sowohl den zur Bildung von Salzsäure nöthigen Wasserstoff, als die zur Bildung der neutralen Verbindung erforderliche Basis hergeben würde.

Daß beim Zersetzen *des salzsäuren Gas durch die Metalle* grade so viel Wasserstoffgas frei wird, als wenn die Metalle das Wasser zersetzen, scheint zwar auf dem ersten Anblick ein offener Beweis zu seyn, daß Wasser im salzsäuren Gas vorhanden sey. Da aber nur eine *Einzige* Verbindung zwischen Wasserstoff und oxygenirter Salzsäure, so viel

*) Die verbesserte phlogistische.

wir wissen, existirt *), so muß, wenn sie zersetzt wird, immer eine gleiche Menge Wasserstoff von ihr abgeschieden werden. Der Wasserstoff wird durch ein Metall aus seiner Verbindung mit oxygenirter Salzsäure auf dieselbe Art abgeschieden, als ein Metall durch ein anderes aus ähnlichen Verbindungen; und von allen verbrennlichen Körpern, welche Verbindungen dieser Art bilden, scheint (Phosphor und Schwefel vielleicht ausgenommen) der Wasserstoff mit der wenigsten Kraft an der oxygenirten Salzsäure zu adhären.

Ich habe mittelst Platinspitzen starke *elektrische Entladungsschläge* mehrere Stunden lang fort-dauernd *durch oxygenirt-salzaures Gas* durchgehen lassen; es schien aber dadurch nicht im geringsten verändert zu werden. — Darauf liefs ich den elektrischen Strom eines *Volta'schen Apparats* aus 1000 Doppelplatten einige Stunden lang auf die Verbindungen des Phosphors und des Schwefels mit oxygenirter Salzsäure einwirken; es schied sich aber kein anderes Gas ab, als eine sehr kleine Menge Wasserstoffgas, welche mir von anwesender Feuchtigkeit in dem Apparate, den ich brauchte, herzu-rühren schien. Ich erhielt in der That ein Mahl Wasserstoffgas, als ich *Libav's Flüssigkeit* auf dieselbe Art behandelte, überzeugte mich aber, daß es durch Zersetzung von Wasser entstand, welches dem Quecksilber adhärte. In einigen meiner
 letzt-'

*) Nämlich die gemeine Salzsäure.

letzten Versuche, bei denen ich 2000 Doppelplatten und Platindrähte brauchte, und die Flüssigkeit mit Quecksilber, das sorgfältig ausgekocht worden war, gesperrt erhielt, erschien gar keine permanent elastische Flüssigkeit.

Da sich die Gegenwart von Sauerstoff in der oxygenirten Salzsäure durch keine Versuche darthun läßt, so ist die Frage sehr natürlich, was wir von denen Zusammensetzungen denken sollen, von welchen man bisher glaubte, sie seyen Verbindungen von Salzsäure mit noch viel mehrerem Sauerstoff, als in der oxygenirten Salzsäure vorhanden sey, und enthielten diese Säure in einem Zustande, in welchem Herr *Chenevix* ihr den Namen *überoxygenirte Salzsäure* gegeben hat? Kann wirklich die oxygenirte Salzsäure sich eben so gut mit dem Sauerstoff, als mit dem Wasserstoff verbinden und kann sie mit jedem dieser Körper zu einer Säure werden, von denen noch dazu die mit dem Wasserstoff die stärkste, und die mit dem Sauerstoff die schwächste Verwandtschaft zu den Basen haben würde, da nach Herrn *Chenevix* die überoxygenirt-salzauren Salze von der Salzsäure zersetzt werden? Oder ist vielleicht die überoxygenirte Salzsäure selbst die Basis dieser ganzen Klasse von Körpern und die einfachste Gestalt dieser Art von Materie? Die Erscheinungen bei der Bildung und bei der Zersetzung der überoxygenirt-salzauren Salze lassen sich gleich-

nahmen erklären; keine von beiden aber *) wird von der Erfahrung unterstützt.

Ich habe auf verschiedene Weise versucht, dem *überoxygenirt-salzfauen Kali* die Säure, durch die es neutralisirt ist und von der man wähnte, sie sey überoxygenirt, zu entziehen, aber immer ohne Erfolg. Unterwirft man dieses Salz mit trockner Boraxsäure der Destillation, so erhält man zwar ein wenig oxygenirte Salzsäure, aber das Hauptproduct in Gasgestalt ist Sauerstoffgas, und es bildet sich ein nicht zersetzbares salzsaures Kali. Die Destillation der orangefarbenen Flüssigkeit, welche beim Auflösen des überoxygenirt-salzfauen Kali in Schwefelsäure sich abscheidet, giebt nichts als Sauerstoffgas in großem Uebermalse und oxygenirt-salzsaures Gas.

Wenn man *Salzsäure* oder Auflösungen salzsaurer Salze in der Kette der *Volta'schen Batterie* electrifirt, so entbindet sich an der positiven Oberfläche oxygenirte Salzsäure und an der negativen Oberfläche Wasserstoff. Electrifirt man eine Auflösung *oxygenirter Salzsäure* in Wasser, so erscheinen an der positiven Oberfläche oxygenirte Salzsäure und Sauerstoff **) und an der negativen Wasser-

*) Das heist: weder die Meinung, daß die sogenannte überoxygenirte Salzsäure aus Sauerstoff bestehe, noch die Meinung, daß sie chemisch einfach sey. Gilbert.

**) In einer solchen Auflösung ist der oxygenirten Salzsäure so wenig vorhanden, daß die Hauptproducte von der Zersetzung des Wassers herrühren müssen; und dieses findet auch in andern Fällen Statt. In verdünnter Salpetersäure und Schwefelsäure wird bloß das Wasser zersetzt. Davy.

stoff. Diese Thatfachen entsprechen nicht der Vorstellung, daß es eine überoxygenirte Salzsäure gebe, man mag sie für eine Verbindung von oxygenirter Salzsäure mit Sauerstoff, oder für die Basis der oxygenirten Salzsäure nehmen *).

Bei genauerem Nachdenken über die Thatfachen, die wir in Beziehung auf das *überoxygenirt-salzsäure Kali* kennen, läßt sich dieses Salz in der That für nichts anders, als für eine *dreifache* Verbindung aus oxygenirter Salzsäure, Kalium und Sauerstoff nehmen. Wir haben keinen einzigen gültigen Grund, um eine eigenthümliche Säure oder eine beträchtliche Menge gebundenen Wassers darin anzunehmen. Es dürfte der chemischen Analogie mehr entsprechen, sich vorzustellen, daß die große Menge Sauerstoff in demselben an dem Kalium gebunden sey, dessen sehr große Verwandtschaft zum Sauerstoff bekannt ist, als daß sie mit der oxygenirten Salzsäure in Verbindung stehe, die, so viel man hat erforschen können, keine Verwandtschaft zum Sauerstoff hat; und ich bin nach einigen Versuchen geneigt, zu glauben, daß das Kalium sich direct selbst mit mehr Sauerstoff verbinden kann, als in dem überoxygenirt-salzsäuren Kali vorhanden ist.

*) Erst späterhin hat H. Davy eine Methode entdeckt, eine Verbindung aus oxygenirt-salzsäurem Gas und Sauerstoff für sich und zwar gasförmig darzustellen, und sie hat die Eigenschaften, welche von Herrn Che ne vix der überoxygenirten Salzsäure zugeschrieben werden, wie der Leser in der dritten dieser Abhandlungen finden wird. *Gilbert.*

Man nimmt gewöhnlich an, daß beim Zersetzen von überoxygenirt-salzfauem Kali durch Salzfäure sich eine Mengung von oxygenirter und überoxygenirter Salzfäure entbinde; ich habe mich aber durch mehrere Versuche überzeugt, daß das Gas, welches in diesem Falle entsteht, wenn es nicht mit Sauerstoffgas vermengt ist, sich mit derselben Menge Wasserstoff verbindet, als das gewöhnliche mittelst Manganes-Oxyd gebildete oxygenirt-salzfauere Gas *). Bei genauer Untersuchung finde ich, daß auch das Gas, welches sich während des Auflösens von Platin in Salpeter-Salzfäure entbindet, und das man für überoxygenirt-salzfaueres Gas hielt, nichts anders als oxygenirt-salzfaueres Gas ist, dessen eigene Farbe von sehr wenig salpeter-salzfauem Dampf herrührt, der darin schwebt und sehr leicht durch Waschen fortzunehmen ist **).

---

*) Dasselbe scheint aus Cruikshank's Versuchen hervorzugehen. (*Nichols Journ.* Vol. 5. q. p. 206.) Beim Zersetzen des überoxygenirt-salzfaueren Kali durch Salpetersäure oder durch Schwefelsäure entstehen oxygenirt-salzfaueres Gas und Sauerstoffgas. Salzfäure giebt dagegen mit diesem Salze bloß oxygenirt-salzfaueres Gas in großer Menge; in diesem Fall scheint daher eine Zersetzung der Salzfäure durch den in dem Salze nur locker gebundenen Sauerstoff vorzugehen. *Davy.*

**) Schon vor einigen Jahren hatte ich gefunden, daß diesem Gas die Eigenschaften des oxygenirt-salzfaueren Gas zukommen, und mehrere mit vieler Sorgfalt angestellte Versuche haben mich belehrt, daß das Platin keinen Antheil an der Entbindung dieses Gas hat. Es entsteht, indem das Königswasser sich bildet. Der Wasserstoff der Salzfäure reißt Sauerstoff aus der Salpetersäure an sich; da-

Es giebt vielleicht wenige Körper, die einen geringeren Anspruch darauf haben, für eine *Säure* gehalten zu werden, als das *oxygenirt-salzsaure Gas*. Da wir keinen Grund haben, anzunehmen, daß es je zersetzt worden sey, und da es Verwandtschaft zu den reinen verbrennlichen Körpern hat, so möchte es vielmehr mit dem Sauerstoff zu einerlei Klasse von Körpern gehören. Und könnte es nicht in der That ein *eigenthümliches acidifizirendes und auflösendes Princip* seyn, das fähig wäre, mit den verbrennlichen Körpern Verbindungen hervorzu- bringen, deren Eigenschaften und Kräfte ähn- lich wären denen der Verbindungen der ver- brennlichen Körper mit solchen Säuren, welche Sauerstoff enthalten, oder denen der Oxyde, und die sich von diesen letzteren Verbindungen

durch wird oxygenirt-salzsaures Gas frei und es bleibt in der Auflösung Salpetergas, durch das sie dunkelroth ge- färbt wird. *Salpetrige* Säure und Salzsäure erzeugen kein oxygenirt-salzsaures Gas. Nimmt man Königswasser, das schon vollkommen gebildet ist, zum Auflösen des Platins, so entbindet sich während des Auflöfens blos Salpetergas und salpetrigsaurer Dunst. Ich finde, daß oxygenirt-salz- saures Gas sich weit schneller entbündet, wenn man glei- che Theile Salpetersäure vom specif. Gewichte 1,45, und Salzsäure vom Spec. Gewichte 1,18 mit einander ohne Plat- in erhitzt, als wenn man sie auf dieses Metall einwirken läßt. Das oxygenirt-salzsaure Gas, welches aus Salzsäure durch Salpetersäure gebildet wird, verbindet sich ungefähr mit einem gleichen Volumen Wasserstoffgas, wenn es da- mit detonirt wird,

Davy.

[H. Davy hat in der dritten der hier stehenden Abhand- lungen diesen Faden weiter verfolgt, und über die Verschie- denheiten in dem oxygenirt-salzsauren Gas nach der ver- schiedenen Art der Entwicklung belehrende Aufschlüsse gegeben.

Gilbert.]

hauptsächlich dadurch unterscheiden, daß sie größtentheils *durch Wasser zersetzbar* sind? In dieser Hypothese ließe sich der Wasserstoff für die Basis und die oxygenirte Salzsäure für das acidifirende Princip der *Salzsäure* nehmen. Das *Phosphor-Sublimat*, *Libav's Flüssigkeit* und die Verbindungen aus *Arsenik mit oxygenirter Salzsäure* lassen sich dann als ähnliche Körper ansehen und nicht als solche, deren acidifirendes Princip oxygenirte Salzsäure ist. Die Verbindungen der oxygenirten Salzsäure mit *Blei, Silber, Quecksilber, Kalium und Natronium* würden nach dieser Ansicht eine Klasse von Körpern ausmachen, die in ihren Verwandtschaften mehr Aehnlichkeit mit den Oxyden, als mit den Säuren haben. Die neuere chemische Nomenclatur ist in Hinsicht dieser Körper sehr unvollkommen, hauptsächlich daher, weil man sich über ihre Natur und Zusammensetzung falsche Begriffe gemacht hatte. Wenn die Untersuchungen über sie werden weiter geführt seyn, dürften die Fortschritte in der Wissenschaft es nöthig machen, die Nomenclatur hier wesentlich zu ändern *).

Höchst wahrscheinlich giebt es eine Menge von *Verbindungen des oxygenirt-salzsäuren Gas mit verbrennlichen Körpern*, die noch nicht untersucht worden sind. Mit dem *Phosphor* scheint es sich zum wenigsten nach drei verschiedenen Verhältnissen vereinigen zu können. Die phosphorhaltige

*) Vorschläge dazu macht H. Davy in der zweiten dieser Abhandlungen. Gilbert.

Salzfäure der Herren Gay-Lussac und Thénard enthält den Phosphor im *Maximum*. Das krySTALLisirte Phosphor-Sublimat und Libav's Flüssigkeit, welche beim Verbrennen in dem oxygenirt-salzsauren Gas entstehen, geben, wenn Wasser auf sie einwirkt, keinen Phosphor her; das Sublimat entwickelt aus sich blos Phosphorsäure und Salzfäure, und Libav's Flüssigkeit, wie ich glaube, blos phosphorige Säure und Salzfäure. Das Sublimat, welches beim Verbrennen des *Boracium* [d. h. der Basis der Boraxsäure] in oxygenirt-salzsaurem Gas aufsteigt *), giebt, wie ich glaube, blos Boraxsäure und Salzfäure, und man kann es für Boracium nehmen, das durch oxygenirt-salzsaures Gas acidifirt ist. Offenbar muß jedesmal, wenn eine oxygenirt-salzsaure Verbindung durch Wasser zerlegt wird, das Oxyd, oder die Säure, oder das Alkali, oder der gebildete oxydirte Körper dem oxygenirt-salzsauren Gas, welches sie enthielt, proportional seyn, da der Sauerstoff und der Wasserstoff in einerlei Verhältniß zu einander bleiben müssen; und Versuche über diese Verbindungen werden wahrscheinlich auf einfache Mittel führen, die Mischungsverhältnisse in diesen verschiedenen Oxyden und Säuren und in den alkalischen Erden aufzufinden.

Setzt man das Gewicht des *Wasserstoffs* 1, so wird, nach der scharfsinnigen Idee des Herrn Dalton, das Gewicht des *Sauerstoffs* ungefähr 7,5 seyn, der Zusammensetzung des Wassers entsprechend; und besteht das Kali aus gleichviel Theilchen

*) Vergl. *Annal.* Neue Folge. B. 5. S. 445. *Gilbert.*

Sauerstoff und Kalium, so wird das *Kali*, vorausgesetzt, daß es ungefähr 15,6 Procent Sauerstoff enthält, durch 48, und das *Kalium* durch 40,5 dargestellt, die *oxygenirte Salzsäure* aber durch 32,9, nach der Verbrennung von Kalium darin zu urtheilen, deren Detail man in meiner vorigen Baker'schen Vorlesung *) findet, und folglich das *salzsaure Gas* durch 33,9 **). Diese Schätzungen stimmen

*) *Annal.* voriger Band. S. 34 f.

Gilbert.

**) [Dem größten Theil meiner Leser wird dieses unverständlich seyn; es stehe daher hier die folgende Anmerkung, welche ich aus der zweiten dieser Abhandlungen Davy's hieher übertrage. Sie bezieht sich auf gegenwärtige Stelle und wird das nöthige Licht über sie verbreiten.

Gilbert.]

„Ich habe von Herrn Dalton als von dem Urheber der Hypothese gesprochen, daß Wasser aus 1 Theilchen Sauerstoff und 1 Theilchen Wasserstoff bestehe; seitdem aber habe ich gefunden, daß diese Meinung schon in einem Werke vorgetragen wird, das im J. 1789 erschienen ist: *A comparative View of the Phlogistic and Antiphlogistic Theories*, by William Higgins. Herr Higgins hat in diesem durchdachten und geistreichen Werke manche glückliche Vermuthung über die Art gemacht, wie nach der Corpuscular-Hypothese die kleinsten Theilchen oder Molecule der Körper mit einander verbunden seyn können; und mehrere seiner Ansichten scheinen mir haltbarer zu seyn, wenn man seine Data annimmt, als alle, welche man seitdem aufgefasset hat. So z. B. sieht er das *Salpetergas* an, als bestehend aus 2 Theilchen Sauerstoff auf 1 Theilchen Stickstoff. Herr Higgins hat auch die Zusammenfassung des *Schwefel-Wasserstoffgas* aus der electricischen Zersetzung desselben richtig abgeleitet. In so fern der Wasserstoff sich mit andern Körpern unter allen in kleinster Menge verbindet, ist es am passendsten, ihn mit der Einheit zu bezeichnen; und dann ist die Proportion im *Ammoniak* 3 [Theilchen] Wasserstoff und 1 [Theilchen] Stickstoff, und die Zahl, welche die kleinste Proportion

überein mit den *specifischen Gewichten* des *oxygenirt-salzsäuren* und des *gemeinen salzsäuren Gas*.

ausdrückt, nach der sich Stickstoff, so viel wir wissen, verbindet, ist 13,4. Herr Dalton nimmt in seinem *New System of Chemical Philosophy* p. 336 und 436. als Zahl, welche das Gewicht des *Stickgas-Atoms* darstellt, 4,7 oder 5,1 an, und führt meine *Researches* als Belege dazu an; aber alle meine Untersuchungen, welche sich in diesem Werke über Salpetersäure, Salpetergas, oxydirtes Stickgas und die Zersetzung des salpetersäuren Ammoniaks finden, stimmen viel näher mit der Zahl 13,4 zusammen. Nach Herrn Dalton enthält *salpetersäures Ammoniak* 1 Theilchen Säure auf 1 Theilchen Alkali, und *salpetersäures Kali* 2 Theilchen Säure auf 1 Theilchen Alkali; da aber ersteres bekanntlich ein saures und letzteres ein neutrales Salz ist, so muß vielmehr das Umgekehrte Statt finden. Er schätzt den Wassergehalt der *Salpetersäure* vom specif. Gewicht 1,54 auf 27,5 Procent; diese Säure aber ist nach ihm stärker, als die, welche er durch Zersetzung von geschmolzenem Salpeter (der nach ihm kein Wasser enthalten soll) durch Schwefelsäure erhielt, welche nur 19 Procent Wasser enthält, und von der mehr an Gewicht, als von der genommenen Schwefelsäure übergang. Nach diesen Datis muß seine Angabe des Wassergehalts in der Salpetersäure nothwendig falsch seyn. Ich finde Wasser in geschmolzenem Salpeter, wenn ich ihn durch Boraxsäure zersetze. — Doch ich will mich in keine Untersuchung der Meinungen, Schlüsse und Resultate meines gelehrten Freundes hier einlassen, obgleich ich in den mehresten anderer Meinung seyn, auch gegen die Auslegung, die es ihm von meinen Versuchen zu machen gefallen hat, förmlich protestiren muß. Zu seiner Einsicht und Wahrheitsliebe habe ich das Zutrauen, daß er seine Ansichten berichtigen werde. Man muß den Scharfsinn und die Talente bewundern, welche Herr Dalton im Anordnen, Verbinden, Wägen, Messen und Gestalten seiner Atome zeigt; die wahre Theorie von den bestimmten Verhältnissen der Verbindungen darf aber nicht auf Speculationen über die letztern Theilchen der Materie gegründet werden. Sie findet eine sicherere

Es wiegen nemlich nach meinen Versuchen, nach gehöriger Reduction auf die mittlere Temperatur und den mittlern Barometerstand, 100 Kubikzoll oxygenirt-salzsaures Gas 74,5 Grains, und 100 Kubikzoll salzsaures Gas 39 Grains, indess nach jener Schätzung das Gewicht der erstern 74,6 und das der letztern 38,4 Grains betragen würde.

Kennt man nun noch die Zusammenfetzung aller trocknen salzsauren Verbindungen, so ist es leicht, aus diesen Datis die Menge von Oxyd oder von Säure aufzufinden, welche jede derselben durch Einwirkung von Wasser hergeben muß, und folglich die Menge von Sauerstoff zu bestimmen, mit der der verbrennliche Körper sich verbindet *).

Grundlage in den gegenseitigen Zersetzungen, wie sie Richter und Guyton de Morveau zwischen den Neutralfalzen wahrgenommen haben, und wie sie zwischen den Verbindungen aus Wasserstoff und Stickstoff, aus Stickstoff und Sauerstoff, und zwischen Wasser und oxygenirt-salzsauren Körpern vor sich gehn; ferner in dem Vielfachen, wonach der Sauerstoff in seinen Verbindungen mit Stickstoff, und nach Wollaston's und Thomson's Beobachtungen in den sauren Salzen vorhanden ist; und vor allem in der Zersetzung durch den Volta'schen Apparat, bei welcher Sauerstoff und Wasserstoff, Sauerstoff und verbrennliche Körper, Säuren und Alkalien etc. in constanten Verhältnissen von einander müßten geschieden werden.“ *Davy.*

[Es sey mir erlaubt, den Leser hierbei auf meine akadem. Abhandlung: *Dissert. historico-critica de mystionum chemicarum simplicibus et perpetuis rationibus earumque legibus nuper detectis.* Lipsf. 1811. 4. und auf die Untersuchungen zu verweisen, auf die sie hindeutet.

Gilbert.

*) Ich habe in meiner letzten Baker'schen Vorlesung festgestellt, daß, wenn das Ammoniak-Amalgam sich zer-

Der Beweis, durch den ich in meiner vorigen Baker'schen Vorlesung darzuthun gesucht habe, daß das Kalium beim Verbrennen nicht Kali-Hydrat

setzt, Wasserstoffgas und Ammoniakgas in dem Volumen-Verhältnisse von 1:2 erscheinen. Welche Theorie man sich auch über die Natur dieser außerordentlichen Zusammensetzung macht, jede ist gleich genügend in Beziehung auf diese bestimmten Verhältnisse. Nimmt man an, daß das Wasserstoffgas von Zersetzung des Wassers herrühre, so wird der Sauerstoff, den man im Ammoniak vorhanden denken muß, genau hinreichen, den Wasserstoff eines gleichen Volumen Salzsäure zu neutralisiren. Oder will man das Ammonium für eine Verbindung von Ammoniak mit Wasserstoff nach dem Volumen-Verhältnisse von 2:1 nehmen, so werden gleiche Volumina salzsaures Gas und Ammoniakgas dieselbe Zusammensetzung hervorbringen, als oxygenirt-salzsaures Gas und Ammonium, vorausgesetzt, daß diese sich mittelbar verbinden können. — Ich hatte geglaubt, die Erscheinungen der Metallisation ließen sich aus einer Modification der phlogistischen Theorie erklären, wenn man nemlich drei verschiedene Klassen metallischer Körper annehme: zur ersten gehöre das Ammonium, welches den Wasserstoff so locker gebunden enthalte, daß er sich sehr leicht abscheide, und wegen der geringen Verwandtschaft seiner Basis zum Wasser, nur ein geringes Streben nach Verbindung mit dem Sauerstoff habe; zur zweiten die Metalle der Alkalien und der alkalischen Erden, in welchen der Wasserstoff mit mehr Kraft gebunden sey, aber im Verbrennen, indem er Wasser bilde, von der Basis geschieden werden könne; zur dritten endlich die Metalle der Erden und die gewöhnlichen Metalle, die den Wasserstoff am stärksten bänden, und beim Vereinigen mit Sauerstoff Wasser bilden, das durch keine andern Verwandtschaften wieder geschieden werden könne. Aber durch die hier erzählten Erscheinungen, die sich beim Einwirken von Kalium und Natronium auf salzsaures Gas zeigen, scheinen diese Hypothesen, in sofern sie die Metalle der feuerbeständigen Alkalien betreffen, umgestoßen zu werden.

Davy.

[fondern Kali] erzeugt, erhält eine große Stärke, wenn man die trocknen salzsauren Verbindungen für Verbindungen von oxygenirter Salzsäure mit verbrennlichen Körpern nimmt. In der That deutet die Menge von oxygenirter Salzsäure, welche das Metall bedarf, um ein salzsaures Salz hervorzubringen, darauf hin, daß der alkalische Körper darin die einfachste Form habe, die wir kennen, welches sich, wie es mir scheint, einem *experimentum crucis* nähert *). — Dies mit Alkohol bereitete und geglühte Alkali scheint ein *Kali-Hydrat* zu seyn, während das durch Verbrennen von Kalium gebildete Kali für ein *reines Metalloxyd* zu nehmen ist, welches ungefähr 19 Procent reines Wasser bedarf, um zu dem Hydrate zu werden.

Die *Kohle* ist von allen bekannten verbrennlichen Körpern der einzige, der sich nicht direct mit dem oxygenirt-salzsauren Gas verbindet; wir haben indeß Grund zu glauben, daß der Wasserstoff eine Verbindung beider vermitteln könne. Ich bin nemlich geneigt, den *öhlartigen Körper*, der sich bindet, wenn oxygenirt-salzsaures und Oehl-erzeugendes Gas auf einander einwirken, für eine Tripel-Verbindung dieser gasförmigen Körper zu nehmen; denn es verbinden sich von allen dreien nahe gleiche Volumina mit einander. Auch finde ich, daß das so gebildete Oehl, wenn Kalium darauf ein-

*) In dem *Journal de Physique* ist dieses folgendermaßen übersetzt: *Ce qui, selon moi, approche d'une expérience faite au creuset.* Gilbert.

wirkt, salzsaures Kali und ein Gas erzeugt, das ich mir indeß noch nicht in hinlänglicher Menge habe verschaffen können, um die Natur desselben zu bestimmen. Der *künstliche Kampher* und der *Salzäther* scheinen, nach den artigen Versuchen der Herren Gehlen und Thenard zu urtheilen, Verbindungen ähnlicher Art zu seyn, die eine wahrscheinlich mit mehr Wasserstoff, die andere mit mehr Kohlenstoff.

Eine der wichtigsten Aufgaben in der technischen Chemie ist die *Zersetzung des salzsauren Natron* und des *salzsauren Kali*. Es ist nicht unwahrscheinlich, daß diese neuen Ansichten uns zu einer genügenden Auflösung dieser Probleme führen werden. Kalium und Natronium haben eine sehr starke Verwandtschaft zu der oxygenirten Salzsäure; ihre Verwandtschaft zum Sauerstoff und die ihrer Oxyde zum Wasser ist nicht geringer. Ebenfalls sind die Verwandtschaften des oxygenirt-salzsauren Gas zum Wasserstoff und des salzsauren Gas zum Wasser sehr mächtig. Es müßte also in allen Fällen, in welchen man versuchen wollte, das Alkali hervorzubringen, Wasser gegenwärtig seyn. In dieser Ansicht ist es leicht, die Zersetzung des salzsauren Natron durch thonerdige oder kieseledrige Körper zu erklären, die, wie man weiß, nur dann wirken, wenn sie Wasser enthalten. Wahrscheinlich verbindet sich hier das Natronium mit dem Sauerstoff des Wassers und mit der Erde zu einer Art von Glas, und die oxygenirte Salzsäure mit dem Wasserstoff

des Wassers zu salzsaurem Gas. — Eben so leicht erklärt sich die Zerlegung des Kochsalzes durch *genüßte Bleiglätte*, deren Theorie die scharfsinnigsten Chemiker in Verlegenheit gesetzt hat. Sie läßt sich durch zusammengesetzte Verwandschaften bewirkt denken. Das Blei bemächtigt sich der oxygenirten Salzsäure, und das Natronium verbindet sich mit dem Sauerstoff der Glätte und mit dem Wasser zu Natron-Hydrat, welches allmählig Kohlen Säure aus der Luft an sich zieht. — Da auch das *Eisen* große Verwandschaft zur oxygenirten Salzsäure hat, so versuchte ich, diese Säure in Dampfgestalt über eine stark erhitzte Mischung von Eisenfeile und Kochsalz wegzutreiben, und in der That gelang es mir auf diese Weise, einen Theil des Salzes zu zersetzen. Es entwickelte sich dabei Wasserstoffgas, und es entstand, außer ein wenig Natron-Hydrat, salzsaures Eisen.

Sind die hier entwickelten Ansichten die richtigen, so dürfen wir selbst hoffen, durch zusammengesetzte Verwandschaften das Kalium und Natronium aus ihren oxygenirt-salzsauren Verbindungen in Metallgestalt dargestellt zu sehen. Es käme hauptsächlich nur darauf an, einen in dem Grade der Flüchtigkeit von ihnen sehr verschiedenen Körper aufzufinden, der sich mit ihnen verbände, während ein anderer Körper sich der in ihnen enthaltenen oxygenirten Salzsäure bemächtigte.

Ehe ich diese Materie verlasse, sey es mir vergönnt, noch *einige theoretische Beziehungen* zu berühren.

Eingrößtentheils aus *oxygenirter Salzfäure* und *Ammoniak* (zwei bisher für unvereinbar gehaltenen Substanzen) bestehender Körper, der der Zersetzung mit so großer Kraft widersteht, daß kaum irgend ein chemisches Wirkungsmittel ihn anzugreifen vermag *), ist eine Erscheinung ganz neuer Art. Es bilden hier drei Substanzen (zwei permanente Gasarten und eine dritte sehr flüchtige Substanz) eine Verbindung, welche bis zum Weißglühen erhitzt, weder schmelzt noch verflüchtigt wird. Daß das Ammoniak in einer solchen Hitze fix bleibt, würde niemand erwartet haben; und daß es in ihr gar mit oxygenirter Salzfäure in Verbindung bleibt, müßte nach allen Analogien, die wir in der Chemie haben, unglaublich scheinen. Und doch sind die Versuche, aus welchen ich diese Folgerungen gezogen habe, gleichförmig in ihren Resultaten, und lassen sich leicht wiederholen. Sie scheinen anzuzeigen, daß der Satz, den man gewöhnlich in der Chemie annimmt: daß, je zusammengesetzter die Verbindungen sind, sie desto leichter zersetzt werden können, — nicht hinlänglich begründet ist. Der aus oxygenirter Salzfäure, Phosphor und Ammoniak zusammengesetzte Körper gleicht in seinen allgemeinen chemischen Charakteren einem Oxyde, wie z. B. dem des Columbiums, und wird beim Be-

*) Vergl. oben S. 6 f.

handeln mit den gewöhnlichen Reagentien nicht angegriffen. Nimmt man das Verbrennen und die Einwirkung des glühend schmelzenden Kali's aus, so würde es an einem Mittel fehlen, die Natur desselben durch irgend eine der gebräuchlichen Methoden der Analyse zu entdecken.

Sollte es hierdurch nicht wahrscheinlich werden, daß viele von den Körpern, welche wir bis jetzt für chemisch-einfach halten, sich auf einfachere Formen der Materie werden zurückführen lassen? und daß sehr große Stärke der Verwandtschaft und Gleichgewicht der Anziehungen einem aus mehreren Bestandtheilen gebildeten Körper den Charakter der Unangreifbarkeit geben können, welchen man allgemein der Einfachheit seiner Constitution oder der homogenen Natur seiner Theile zuschreibt?

Es ist wahrscheinlich, daß sich aus Oxyden, Alkalien oder Erden Zusammensetzungen mit den oxygenirt-salzsäuren Verbindungen, oder aus diesen Verbindungen unter einander selbst bilden lassen, welche von derselben Natur, als das Phosphor- und Ammoniak-Sublimat und die ähnlichen Verbindungen sind, von denen wir geredet haben. Sollte dieses der Fall seyn, so würden diese neuen Thatfachen, welche auf den ersten Anblick widersprechend zu seyn scheinen, die feinsten Analogieen der chemischen Naturforschung erweitern. Denn gehörte die oxygenirte Salzsäure mit dem Sauerstoff wirklich zu derselben Klasse von Körpern,

so

so ließe sich vermuthen, daß, so wie der Sauerstoff selbst keine Säure ist, aber im Verbinden mit gewissen verbrennlichen Körpern Säuren, mit andern Oxyde, erzeugt, so auch die oxygenirte Salzsäure durch ihre Vereinigung mit verbrennlichen Körpern entweder Säuren, wie das mit dem Wasserstoff der Fall ist, oder den Oxyden ähnliche Verbindungen, wie z. B. den oxygenirt-salzsäuren Phosphor oder das oxygenirt-salzsäure Zinn hervorbringe.

In dem Kreise der Volta'schen Batterie wird die oxygenirte Salzsäure eben so, wie der Sauerstoff, nach der positiven Oberfläche hin gezogen; und in der Hypothese eines Zusammenhangs zwischen den chemischen Anziehungen und den electricischen Kräften entsprechen ihre Kräfte der Verbindung, alle denen eines in hohem Grade negativen Körpers. Sie scheint ihren negativen Charakter selbst den mehresten ihrer Verbindungen mitzutheilen, die mit den Alkali-Metallen, welche sich als im höchsten Grade positiv betrachten lassen, und die mit den übrigen Metallen ausgenommen, mit welchen sie unauflösliche Verbindungen macht.

2) *Neue Untersuchungen über den Schwefel und den Phosphor, als berichtigender Zusatz zu den früheren Vorlesungen.*

Noch sind mir einige Bemerkungen übrig, die sich auf die Baker'schen Vorlesungen der beiden letzten Jahre *) beziehen, vorzüglich auf das, was

*) *Annalen* N. F. B. 5. S. 278 f.; B. 6. S. 184 und 232.; und B. 7. S. 34. *Gilbert.*

Annal. d. Physik. B. 39. St. 1. J. 1811. St. 9.

ich in ihnen von dem Schwefel und dem Phosphor gesagt habe. Neue und genauere Untersuchungen haben mich in den Stand gesetzt, einiges zu berichtigen, was ich in ihnen vorgetragen habe, und anderem mehr Ausdehnung zu geben. Beides soll in aller Kürze geschehen.

Ich habe schon darauf aufmerksam gemacht, daß bei der Einwirkung des Kalium auf Schwefel und Phosphor und auf die Verbindungen beider mit dem Wasserstoff, die Resultate nach Verschiedenheit der Umstände etwas verschieden ausfallen. Ich will hier die Umstände anführen, durch die es mir möglich gewesen ist, gut zu beobachten.

Die gelehrten Untersuchungen des Dr. Thomson haben dargethan, daß der *Schwefel* in seinem gewöhnlichen Zustande eine geringe Menge einer Säure enthält. Ich hatte zwar bei meinen ersten Arbeiten geglaubt, natürlich krySTALLISIRTER Schwefel der so eben in Stickgas sublimirt worden, sey vor allen fremden Materien frey, und habemich desselben zu meinen Versuchen bedient; ich muß aber vermuthen, daß diesem nicht so ist. Denn als ich beim Sublimiren von ein wenig ähnlichem Schwefel in Stickgas in den obern Theil der Retorte ein Lackmuspapierchen angebracht hatte, fand sich dieses leicht geföthet. — Ist die Retorte, in der man die Verbindung von Kalium und Schwefel bewerkstelligt, nicht innerlich mit Schwefel bekleidet, so wird etwas Kalium durch Einwirkung des Glases auf dasselbe zerstört, und hat man viel Schwefel genom-

men, so hält es sehr schwer, das entstandene Schwefel-Kalium durch eine Säure ganz zu zersetzen. — Auch ist das *Schwefel-Wasserstoffgas* in Salzsäure auflöslich, ein Umstand, der gemacht hat, daß ich die Menge desselben, die sich in Versuchen dieser Art entbindet, zu klein geschätzt hatte *). — Bei meinen ersten Versuchen über die Einwirkung von Kalium auf Schwefel-Wasserstoffgas, nahm ich von beiden bedeutende Mengen; dann geht aber die Verbindung mit solcher Heftigkeit vor sich, daß ein großer Theil des Gas, wie ich vermuthen muß, zersetzt wird, und dadurch mußte ich in meinen Schlüssen über diese interessante Operation irre geführt werden.

Zu allen meinen neuen Versuchen mit Schwefel oder Schwefel-Wasserstoffgas habe ich Salzsäure genommen, die ich über Quecksilber mit Schwefel-Wasserstoff gesättigt hatte, und Schwefel, welchen ich aus Schwefelkies im luftleeren Raume überdestillirt hatte, und durch den Lackmuspapier nicht im

*) Dieses ist den Herren Gay-Lussac und Thenard nicht entgangen, und wird von ihnen in einem Aufsatze im Decemberstück des *Journ. de Phys.* [*Annal. Neue Folge* B. 5. S. 292.] angezeigt, in welchem sie darzuthun suchen, daß während des Einwirkens des Schwefels auf Kalium unter allen Umständen, man habe viel oder wenig Schwefel genommen, sich genau dieselbe Menge von Gas entbindet, welche das angewendete Metall durch Einwirken auf Wasser würde entwickelt haben. Es ist mir nicht gelungen, so genaue Resultate zu erhalten, und ich habe in demselben Journal [*Annal.* ebendaf. B. 6. S. 232.] einige Bemerkungen über diese Untersuchungen bekannt gemacht.

Davy.

geringsten geröthet wurde. Diesen Schwefel habe ich mit Kalium verbunden in Retorten aus grünem Glase, oder *plate-glass*, die inwendig mit Schwefel überzogen und mit sehr reinem Stickgas oder Wasserstoffgas gefüllt waren. Beim Einwirken von Kalium auf Schwefel-Wasserstoffgas habe ich nicht mehr als 1 bis 3 Kubikzoll von diesem Gas genommen, und die Verbindung über trockenem Quecksilber in engen, umgebogenen Röhren aus grünem Glase bewerkstelligt. Aller dieser Vorsicht ungeachtet, und obgleich ich eine große Menge dieser Versuche machte, gelang es mir doch nicht, zu vollkommen gleichförmigen Resultaten zu gelangen; sie stimmen indess hinlänglich unter einander überein, um mich in den Stand zu setzen, Folgerungen aus ihnen zu ziehen, die ich wagen darf, für nicht weit von der Wahrheit abweichend auszugeben.

Wenn man 1 Grain Kalium, der mit Wasser $1\frac{1}{16}$ Kubikzoll Wasserstoffgas geben würde, mit ungefähr $\frac{1}{2}$ Grain *Schwefel* erhitzt, so sublimirt sich ein wenig Schwefel, während die Verbindung vor sich geht, die stets mit Wärme- und Licht-Entbindung verbunden ist, und es entbindet sich $\frac{1}{16}$ bis $\frac{1}{8}$ Kubikzoll Schwefel-Wasserstoffgas. Läßt man auf die Verbindung Salzsäure einwirken, die mit Schwefel-Wasserstoff geschwängert ist, so erhält man $\frac{1}{16}$ bis $1\frac{1}{16}$ Kubikzoll reines Schwefel-Wasserstoffgas. — Hat man eine große Menge Schwefel, z. B. 3 bis 10 Mahl so viel als Kalium, dem Gewichte nach, genommen, so entbindet die Säure nur $\frac{1}{16}$ bis $\frac{1}{8}$ Ku-

bikzoll Schwefel-Wasserstoffgas; bedient man sich aber der Vorsicht, zuvor von der Verbindung den überflüssigen Schwefel überzutreiben, so erhält man eine Gasmenge, die nur äußerst wenig geringer, als die im vorigen Falle ist. — Nach allen Erscheinungen, die ich bei meinen zahlreichen Versuchen wahrgenommen habe, muß ich schliessen, daß Schwefel und Kalium, wenn sie unter den gewöhnlichen Umständen mit einander erhitzt werden, sich nur nach einem einzigen Verhältnisse mit einander verbinden, und zwar nach dem Gewichts-Verhältnisse von 3 Theilen Metall auf 1 Theil Schwefel. In ihr sind die Verhältnisse so, daß beim Verbrennen der Verbindung neutrales schwefelsaures Kali entsteht.

Durch Einwirken von 1 Grain Kalium auf ungefähr 1,1 Kubikzoll Schwefel-Wasserstoffgas wird aller Wasserstoff in Freiheit gesetzt, und es bildet sich Schwefel-Kalium, welches $\frac{1}{3}$ Schwefel enthält, und genau dasselbe ist, das durch unmittelbares Verbinden des Schwefels mit dem Metall entsteht. — Nimmt man mehr Schwefel-Wasserstoffgas, so findet eine Absorption dieses Gas Statt; es wird davon ein dem sich entbindenden Wasserstoffgas ungefähr gleiches Volumen verschluckt, und es entsteht eine Zusammensetzung aus Schwefel-Wasserstoff und Schwefel-Kalium, die beim Einwirken einer Säure ungefähr die doppelte Menge von Gas, als das reine Schwefel-Kalium hergiebt.

Auch der *Phosphor* und das *Kalium* verbinden sich nur nach einem einzigen Verhältnisse, in so verschiedenen Mengen man sie auch mit einander erhitzt; durch eine große Menge von Versuchen, glaube ich, mich davon überzeugt zu haben. Und zwar verbindet sich 1 Grain *Kalium* mit $\frac{3}{4}$ Grain *Phosphor*, und *Salzsäure* entbindet beim Einwirken auf das so gebildete *Phosphor - Kalium* $\frac{8}{10}$ bis 1 Kubik Zoll *Phosphor - Wasserstoffgas*.

Es werden von $\frac{1}{2}$ Grain *Kalium* ungefähr 3 K. Z. *Phosphor-Wasserstoffgas* zersetzt, und dabei über 4 K. Z. *Wasserstoffgas* entbunden; und das so entstehende *Phosphor - Kalium* scheint von gleicher Natur mit dem zu seyn, das durch directe Verbindung des Metalls mit *Phosphor* entsteht.

Wenn man, nach den Ideen des Hrn. Dalton über die Proportionen in den Verbindungen, die Menge, in welche der *Schwefel* in seine Verbindungen eingeht, nach seiner Vereinigung mit dem *Kalium* bestimmt, worin er $\frac{1}{4}$ des Gewichts auszumachen scheint, so würde er durch die Zahl 13,5 dargestellt werden. — Ich habe neuerlich das *Schwefel-Wasserstoffgas* und das *schwefligsaure Gas* mit großer Sorgfalt gewogen; bei mittlerem Luftdruck und mittlerer Temperatur finde ich das specifische Gewicht des *Schwefel - Wasserstoffgas* 1,0645, welches nur sehr wenig von Kirwan's Schätzung abweicht; und das specif. Gewicht des *schwefligsauren Gas* 2,0967. — Das *Schwefel-Wasserstoffgas* enthält, wie ich gezeigt habe, ein

dem feinigem gleiches Volumen Wasserstoffgas in sich, und nach diesen Datis, muß die Zahl, welche den *Schwefel* darstellt, 13,4 seyn. — Ich habe nie dahin gelangen können, Schwefel in Sauerstoffgas zu verbrennen, ohne daß etwas Schwefelsäure entstand; aber in vielen Versuchen habe ich auf 100 Maafs Sauerstoffgas 92 bis 98 Maafs schwefligsaures Gas erhalten; ich glaube daher, daß *schwefligsaures Gas* aus Schwefel, in ein dem feinigem gleiches Volumen Sauerstoffgas aufgelöst, besteht, und daß es ungefähr die Zahl 13,7 geben würde. *) Betrachtet man das schwefligsaure Gas als 1 Proportion Schwefel und 2 Sauerstoff enthaltend, so findet keine wesentliche Abweichung zwischen diesen Schätzungen Statt.

Ich habe mehrere Versuche über das *Verbrennen* von *Phosphor* in Sauerstoffgas angestellt. Aus den mit der mehrsten Sorgfalt angestellten muß ich schließen, daß 25 Theile Phosphor beim Ver-

*) Die Schätzung nach der Zusammensetzung des Schwefel-Wasserstoffgas ist für die genaueste zu nehmen, und die nach der Bildung des Schwefel-Kalium für die am wenigsten genaue; denn die Zusammensetzung des Schwefel-Kaliums beruht nur auf Versuchen mit kleinen Mengen Schwefel und Kalium und darauf, daß ich das Verhältnis aufsuchte, bei welchem sich kein nicht-gebundner Schwefel abdestilliren ließe. — In meiner letztern *Baker'schen* Vorlesung habe ich das Gewicht von 100 Kubikzoll *Schwefel-Wasserstoffgas* auf 35 Grains geschätzt, welches nicht weit von dem Mittel zwischen den Wägungen *Kirwan's* und *Thenard's* abwich. Nach diesem letztern Versuche besteht der Schwefel-Wasserstoff aus 1 Proportion Wasserstoff, die durch 1, und aus 1 Schwefel, die durch 13,4 dargestellt wird.

Davy.

brennen ungefähr 34 Theile Sauerstoff, dem Gewichte nach gerechnet, verschlucken; und betrachten wir die Phosphorsäure als zusammengesetzt aus 3 Proportionen Sauerstoff und 1 Proportion Phosphor, so wird der Phosphor ungefähr durch die Zahl 16,5 dargestellt, welches nicht weit von der Zahl abweicht, die sich aus der Zusammenfassung des Phosphor-Kaliums herleiten läßt.

Die Zahlen, welche die Proportionen darstellen, nach denen Schwefel und Phosphor sich mit andern Körpern verbinden, sind von der Art, daß sie nicht das Vorhandenseyn von Antheilen gebundenen Sauerstoffs und Wasserstoffs in diesen Körpern ausschließen; aber es ist die Frage, ob nicht die Meinung irrig ist, die ich hatte, daß das brennbare Gas, welches durch Electricität aus diesen Körpern abgeschieden wird, wesentlich nöthig zu der eigenthümlichen Form ist, unter der diese Körper existiren. Der *Phosphor* kann eine feste Hydrure bilden, wie ich in der letzten Baker'schen Vorlesung gezeigt habe. Ein Theil des aus Schwefelkiesen überdestillirten *Schwefels* pflegt von einer weichen Consistenz zu seyn, und nach Schwefel-Wasserstoff zu riechen, und enthält wahrscheinlich diesen Körper. Es ist nicht unwahrscheinlich, daß der Phosphor und der Schwefel immer kleine Antheile Phosphor-Hydrure und Schwefel-Hydrure enthalten, und das Entstehn einer kleinen Menge Schwefelsäure bei langsamen Verbrennen des Schwefels, steht wahrscheinlich mit der Erzeugung von Wasser im Zusammenhange. Obgleich man

noch nie *Schwefel - Oxyd* und *Phosphor - Oxyd* rein dargestellt hat, so müssen sich doch diese Körper unter gewissen Umständen bilden können, der Lehre von den bestimmten Proportionen zu Folge, und ich bin nicht abgeneigt zu glauben, daß sie manchmal in kleinen Mengen in dem gewöhnlichen Phosphor und dem gewöhnlichen Schwefel zugleich mit Wasserstoff vorhanden sind, und daß die variablen Eigenschaften dieser Körper daher rühren.

Der Phosphor ist an Farbe ziemlich verschieden, und so auch der Schwefel. Die rothe Farbe, welche der gewöhnlich präparirte Phosphor zu haben pflegt, rührt wahrscheinlich von ein wenig beigemengtem Oxyde her. Der Stangenschwefel ist mehrentheils sehr blasgelb, der Schwefel aus Sicilien orangegelb, und der beim Ueberdestilliren aus Schwefelkiesen im luftleeren Raume zuletzt übergehende bloß grünlich - gelb. Nach meinen letzten Arbeiten, so wie nach meinen frühern Untersuchungen muß ich vermuthen, daß der Schwefel aus Sicilien eine merkbare Menge Sauerstoff enthält, welche wahrscheinlich auf Gegenwart von Schwefel-Oxyd beruht, womit sich beim Destilliren schweflige Säure, oder selbst Schwefelsäure erzeugen kann.

Wenn *Schwefel* und *Phosphor* Sauerstoff und Wasserstoff in bestimmten Verhältnissen enthalten, so müsse sich, vermuthete ich, ihre Gegenwart während des Einwirkens von *oxygenirt-salzsaurem Gas* auf sie offenbaren. Dieses veranlaßte mich zu einigen Versuchen. Bei dem ersten Versuche hatte

ich 5 Grain Stangenschwefel genommen, und das oxygenirt-salzsaure Gas in dem Recipienten, aus welchem ich es in die luftleere Retorte steigen liefs, mit lauem Wasser gesperrt; es entstanden in diesem Fall über $\frac{1}{2}$ Kub. Zoll Sauerstoffgas und ungefähr 2 K. Z. salzsaures Gas. Da es mir schien, es sey in diesem Versuche Wasserdampf zersetzt worden, sperrte ich das Gas in dem folgenden Versuche mit kaltem Wasser und trocknete es mit salzsaurem Kalke, und nun erschien, obgleich ich 5 Grain Schwefel aus Sicilien genommen hatte, gar kein Sauerstoffgas und kaum $\frac{1}{2}$ K. Z. salzsaures Gas; 16 bis 17 Kub. Zoll oxygenirt-salzsaures Gas waren verschwunden; aller Schwefel hatte sich in dem Gas sublimirt, und die tröpfbare Flüssigkeit, die sich durch diese Sublimation bildet, war von Farbe orangengelb wie Leder. Sie scheint, nach diesen Umständen zu urtheilen, zu bestehen aus 1 Proportion Schwefel, der durch 13,5, und 1 Proportion oxygenirt-salzsaurem Gas, das durch 32,9 dargestellt wird. — Während des Verbrennens von Phosphor in oxygenirt-salzsaurem Gas entband sich kein Sauerstoffgas; auch kann ich nicht behaupten, daß sich Salzsäure gebildet habe; durch Verschluckung von ungefähr $23\frac{1}{2}$ Kub. Zoll oxygenirt-salzsaurem Gas, verwandelten sich die 5 Grain Phosphor ganz in ein Sublimat, welches hiernach bestehen muß aus 3 Proportionen oxygenirt-salzsaures Gas, dargestellt durch 98,1, und 1 Proportion Phosphor, dargestellt durch 16,5.