III. *Ueber einige Punkte in der Atomentheorie;*
von Hrn. Dumas.

(Beschluss.)

Ich schreite zur Untersuchung einiger Kiesel- und Bor-Verbindungen. Ich habe mich zunächst mit dem *Chlorkiesel* *) beschäftigt. Das, welches ich anwandte, war durch Einwirkung von Chlor auf ein Gemenge von Kieselerde und Kohle, nach dem Verfahren des Hrn. Oersted, erhalten. Um das überschüssige Chlor zu entfernen, wurde es eine Zeit lang mit Quecksilber geschüttelt, und darauf bei einer gelinden Wärme destillirt. In diesem Zustande besaß es die Durchsichtigkeit, die Leichtflüchtigkeit und das Ansehen des Schwefeläthers. Es siedete noch unter 100°C . Folgendes sind die Data und Resultate eines Versuches.

18,017 Chlorkiesel	} Barom. 0 ^m .757 Temp. 25 ^o . C.
277 Cub. centimet. Dampf	
100 ^o C. Temperat. des Dampfes	
0 ^m .151 Quecksilbersäule über dem Niveau	
78,7154 Gewicht eines Litre Chlorkiesel	
5,9390 Dichte des Chlorkiesel-Dampfes.	

Nach den neuesten Versuchen des Hrn. Berzelius und in der Annahme, daß die Kieselerde 3 Atome Sauerstoff enthalte, liegt das Atomengewicht des Kiefels (Silicium) zwischen 277,2 und 277,8. In dieser

*) Unter *Kiesel* ist hier immer, wie im Lehrbuche von Berzelius, das Silicium zu verstehen. P.

Hypothese, wie leicht zu ersehen, wurde die Dichte des Kiefeldampfes $= 3,0597$ seyn und der Chlorkiesel aus einem Atome Kiesel und 6 Chlor bestehen. Nämlich:

$$\begin{array}{rcl} 6 \text{ Vol. Chlor} & = 6 \times 2,470 & = 14,820 \\ 1 \text{ - Kiesel} & = & 3,0597 \\ \hline & & 17,8797 \end{array}$$

Aber $\frac{17,8797}{3} = 5,9599$, woraus offenbar folgen würde, daß 6 Vol. Chlor und 1 Vol. Kiesel sich bei der Verbindung auf 3 Vol. verdichten.

Man gelangt zu einfacheren Verhältnissen, wenn man das Atomengewicht des Kiesels auf das Drittel reducirt, wodurch es $= 92,5$ wird. Alsdann hat man 1,0197 für die Dichte des Kiefeldampfes, Si + O für die Zusammensetzung der Kieselerde, und Si + Cl³ für die des Chlorkiesels. In dieser Hypothese hat man

$$\begin{array}{rcl} 2 \text{ Vol. Chlor} & = 2,47 \times 2 & = 4,94 \\ 1 \text{ Vol. Kiesel} & = & 1,0197 \\ \hline 1 \text{ Vol. Chlorkiesel} & . & . & = 5,9597 \end{array}$$

Da ich indess hoffe, über kurz oder lang zu genauem Begriffen über diese Art von Verhältnissen zu gelangen, so will ich lieber diese Fragen unentschieden lassen, als Aenderungen unmotivirt vorschlagen. Ich nehme indess die letztere dieser Zahlen an, weil sie die folgenden Rechnungen einfacher machen. Wir wollen überdies versuchen, wie diese Resultate mit denen stimmen, die sich aus der Zusammensetzung und Dichte der Fluß-Kieselsäure ableiten lassen. Was die Zusammensetzung derselben betrifft, so ist sie durch die Versuche des Hrn. Berzelius bestimmt, und

wird durch das folgende Resultat bestätigt. Wenn man trocknes flusskieselsäures Gas über erhitzten Baryt gehen läßt, so findet eine lebhafte Absorbition Statt, begleitet von einer Erglühung, die so stark ist, daß die Masse sich verglast. Das Product ist granlich weiß. Es entweicht kein Gas bei dem Versuche. Sehr reiner Baryt wurde vor und nach der Absorbition gewogen, und dadurch Folgendes gefunden:

	beobacht. Resultat	berechnet. Resultat
Baryt	85,62	85,44
Flusskieselsäure	14,38	14,56

Das berechnete Resultat stützt sich auf die Annahme, daß ein Atom Baryt sich mit 1 Atome Kiesel und 2 Atomen Fluor verbinde. Die Uebereinstimmung zwischen dem beobachteten und berechneten Resultate, und die Gewißheit meinerseits, daß in diesem Versuche das Gas keine theilweise Zersetzung erlitt, sondern ohne Rückstand absorbirt wurde, beweisen, daß die Flusskieselsäure wirklich 1 Atom Kiesel und 2 Atome Fluor enthält, was übrigens sehr gut mit den Versuchen des Hrn. Berzelius übereinstimmt. Hieraus ergibt sich für die Dichte dieses Gases:

$$1 \text{ Vol. Kiesel} = 1,0197$$

$$2 \text{ Vol. Fluor} = 2,5776$$

$$3,5973$$

Hr. John Davy hat 3,5735 gefunden, ein Resultat, das von dem meinigen wenig abweicht. Hier die Data und Resultate meiner eignen Beobachtungen über diesen Gegenstand:

285,635 Gewicht des leeren Ballons

288,733 Gewicht des Ballons von trockner Luft

296,690 - - - - Flusskieselsäure

woraus die Dichte dieses Gases = 3,600. Hr. John Davy würde ohne Zweifel ein genaueres Resultat erhalten haben, wenn er seinen Versuch mit einem beträchtlicheren Volumen vom Gase angestellt hätte.

Ich habe oben die Zusammensetzung dieses Körpers in der Annahme berechnet, daß er aus Fluor und Kiesel gebildet sey. Hr. Berzelius betrachtet ihn als eine Verbindung von Flußsäure und Kiesel-erde. Obgleich ich mir vorgenommen habe, späterhin auf die Geschichte des Fluors zurückzukehren, so will ich hier doch die Zusammensetzung seiner Hauptverbindungen nach der von mir angenommenen Betrachtungsweise anführen.

Hr. H. Davy hat gefunden, daß 100 Thl. Fluorcalcium 175 Thl. trocknen schwefelsauren Kalk geben. Bei Wiederholung dieses Versuches hatte Hr. Berzelius anfangs andere Resultate erhalten; späterhin hat aber dieser berühmte Chemiker seine ersten Angaben berichtigt und dieselben Zahlen, wie Hr. Davy, erhalten *). Nach diesem findet man:

Calcium . .	52,27	oder	1 At. =	512,06
Fluor . . .	47,73	. .	4 At. =	467,53
Fluorcalcium	100	. . .	1 At. =	979,64

woraus folgt, daß das Atomengewicht des Fluors 116,89 und die Dichtigkeit desselben 1,288 ist.

*) Man darf jedoch daraus nicht schließen, daß Hrn. Davy's Analyse die richtige war. Hr. D. überseh die Phosphorsäure und das Manganoxyd in dem zur Analyse angewandten Flußspathe von Derbyshire. Es war also nur Zufall, daß dieser Fehler von den übrigen fast compensirt wurde. P.

Bei diesem Gegenstande hat man nur zu wählen zwischen der Zusammensetzung, welche auf die Analogie mit dem Chlor gegründet ist, und der, welche man erhält, wenn man die Fluorverbindungen auf Seite der Schwefelverbindungen stellt. Der Hauptversuch von Hrn. Davy läßt sich auf gleiche Art nach beiden Hypothesen erklären. Derselbe sah, daß fluorwasserstoffsaures Ammoniak, mit Kalium behandelt, 1 Vol. Wasserstoff und 2 Vol. Ammoniak lieferte. Man erhält ein ähnliches Resultat, man mag das aus gleichen Volumen Ammoniak und Chlorwasserstoffsaure gebildete Ammoniakfalz zersetzen, oder das, welches aus der Vereinigung von 2 Vol. Ammoniak und 1 Vol. Schwefelwasserstoffsaure entspringt, d.h. das gewöhnliche schwefelwasserstoffsaure Ammoniak.

Ich habe das aus der Analogie mit dem Chlore abgeleitete, als das wahrscheinlichere, angenommen. Wenn man diese Hypothese auf die von Hrn. Berzelius zerlegten Verbindungen anwendet, findet man dieselben viel einfacher und leichter zu studiren.

Zunächst hat man für die Zusammensetzung der Fluorkieselssäure:

	beobachtet	berechnet
Kiesel . . .	28,36 . . .	28,34
Fluor . . .	71,64 . . .	71,66
	100,00	100,00

Bei dem berechneten Resultate sind die obigen Atomengewichte des Fluors und des Kiefels angenommen: das beobachtete Resultat ist aus den Versuchen des Hrn. Berzelius abgeleitet.

Nimmt man *ein* Atom Sauerstoff in der Kieselssäure an, so werden die weiterhin aufzustellenden Re-

sultate viel einfacher. Wollte man übrigens eine andere Hypothese annehmen, so wäre es leicht, dieselben umzuwandeln.

Bringt man die Flussskieselsäure mit Wasser zusammen, so erleidet sie eine theilweise Zersetzung, welche von den Hrn. J. Davy und Hrn. Berzelius untersucht worden ist. Ich will mich nicht in das Einzelne der Versuche einlassen, ich will bloß zeigen, daß es bei der vorliegenden Betrachtungsart leichter ist, die Resultate zu übersehen *). Man sieht in der That, daß, nach Hrn. Berzelius Versuchen, ein Drittel des im Gase enthaltenen Siliciums in Kieselerde übergeht und sich ausscheidet. Nimmt man also 3 Atome Fluorkiesel, so folgt, daß zwei Atome unzersetzt bleiben und daß ein At. durch Wirkung des Wassers Fluorwasserstoffsäure und Kieselerde giebt. Die Kieselsäure lagert sich ab und die andern Stoffe vereinigen sich zu einem fluorwasserstoffsauren Fluorkiesel, in welchem jedes Atom Fluorwasserstoffsäure verbunden ist mit einem Atome Fluorkiesel. Die Formel für diese Verbindungen ist also: $FH + SiF^2$.

Man überseht die Erscheinungen dieser Reaction besser in der nachstehenden Formel:

Die sogenannten Doppelsalze von flusssäurer Kieselerde, d. h. diejenigen Salze, welche man er-

*) Es ist wahrscheinlich Hrn. Dumas nicht bekannt, daß Hr. Berzelius selbst, im ersten Theile seines Lehrbuchs (Dresden 1825), alle von ihm bei der Flusssäure beobachteten Thatfachen, der Theorie der Wasserstoffsauren gemäß, also gerade so wie hier, beschrieben und erklärt hat. P.

hält, wenn man fluorwasserstoffsauren Fluorkiesel mit Basen behandelt, sind nun leicht zu classificiren. Es ist einleuchtend, daß die Fluorwasserstoffsäure und die Base ein Fluormetall und Wasser geben. Dieß Fluormetall verbindet sich mit dem Fluorkiesel und spielt gegen denselben die Rolle einer Base. Diese Doppel-Fluorure haben die größte Aehnlichkeit mit den Doppel-Cyanuren.

Die Reaction des fluorwasserstoffsauren Fluorkiesels auf die Basen läßt sich nach der folgenden Formel berechnen:

d. h. es entstehen daraus Doppel-Fluorüre, in denen der Fluorkiesel nothwendig zwei Mal so viel Fluor enthält als das andere Fluorüre. Diese Anzeige ist für alle Rechnungen hinlänglich. Man nehme z. B. das flusssäure Kieseelerde-Natron des Hrn. Berzelius. Berechnet man seine Analyse als Fluorkiesel und Fluornatrium, so findet man:

	beobachtet	berechnet
Fluor . . .	59.71 . . .	59.57
Kiesel . . .	15.11 . . .	15.71
Natrium . .	24.44 . . .	24.72
	99.26	100.00

Aehnliche Resultate erhält man beim flusssäuren Kieseelerde-Baryt, den Hr. Berzelius gleichfalls analysirt hat.

Ich will diese Erörterung nicht weiter fortsetzen; sie reicht hin, um die Hauptreactionen des Fluors zu bezeichnen; aber sie zeigt zugleich, daß, obgleich dieser Körper sich in vieler Hinsicht dem Chlor und Jod

zu nähern scheint, es andere Beziehungen giebt, durch die er sich auf Seite des Schwefels stellt, welcher letztere eine große Menge von Doppel-Verbindungen giebt.

Mein Hauptzweck ist, die bekannten Verbindungen des Bors mit denen des Kiefels zu vergleichen.

Das Bor ist unter den einfachen Körpern derjenige, welcher, in Bezug auf die Verhältnisse bei seinen Verbindungen, die merkwürdigsten Eigenthümlichkeiten zeigt. Da die Chemiker diesen Stoff nur in sehr geringen Mengen rein erhalten konnten, so haben uns die directen Versuche auch nur wenig genaue Angaben geliefert. Die Untersuchung einiger Verbindungen der Borsäure hat zwar Hrn. Berzelius neuerlich zu sehr genauen Resultaten geführt; ich hoffe indeß, daß die Versuche, welche ich sogleich vorlegen werde, die wahren Verhältnisse dieses Körpers und seiner Hauptverbindungen auf eine weniger zweideutige Weise feststellen werden.

Durch die Verbrennung des Bors hat sich Hr. Berzelius überzeugt, daß dieser Körper, um in Borsäure überzugehen, ungefähr das Doppelte seines Gewichts an Sauerstoff aufnimmt. Die Säure muß also in Hundert wenigstens 66 Sauerstoff enthalten. Die, nach dem trefflichen Verfahren des Hrn. Arfvedson gemachte, Analyse des Boraxes gab ihm folgende Resultate:

Borsäure . .	36,59	
Natron . . .	16,31	= 4,1715 Sauerstoff
Wasser . . .	47,10	= 41,889 - -
Borax . . .	100	

Der Sauerstoff des Wassers beträgt offenbar das Zehnfache von dem des Natrons. Will man die kleine Differenz in der Beobachtung corrigiren, so ist klar, daß diese, überdies sehr kleine, Correction am Natron vollzogen werden muß, dessen Menge durch sie kaum geändert wird, während man eine beträchtlichere Differenz haben würde, wenn man sie beim Wasser anbrächte. Diesemnach hat man für die Zusammensetzung des Boraxes:

Borsäure	. .	36,5247	. .	100
Natron	. .	16,3753	. .	44,8336
Wasser	. .	47,1000		
Borax	. . .	100.		

Da 44,8336 Natron an Sauerstoff 11,4684 enthalten, so müssen 100 Thl. Säure, welche durch diese Menge Basis gesättigt wird, 68,81 Sauerstoff enthalten, d. h. das Sechsfache; denn dieses Multiplum nähert sich am meisten den durch directe Oxydation erhaltenen Resultaten.

Die Borsäure kann sich überdies in sehr verschiedenen Verhältnissen mit den Basen verbinden, wovon Hr. Berzelius nach seinen und des Hrn. Arfvedson Analysen mehrere Beispiele anführt. 100 Thl. Säure sättigen in den verschiedenen Salzen Quantitäten von Basen, die enthalten:

5,734	Sauerstoff.	Doppelt borsaures Kali und Natron
11,468	-	Borax und neutrales borsaures Ammoniak
17,202	-	Boracit und anderthalb basisch borsaures Ammoniak
22,93	-	Doppelt basisch borsaures Kali (durch Schmelzung)
34,40	-	Dreifach basisch borsaures Natron (durch Schmelzung) und Ammoniak.

Da die Säure 68,81 Sauerstoff enthält, so sieht man, daß diese Menge das 12-, 6-, 4-, 3- oder 2-fache des Sauerstoffgehalts der Basen in den verschiedenen Salzen ist; und da die gewöhnlichsten Verbindungen diejenigen sind, in welchen der Sauerstoff der Säure das 6- oder 12-fache ist, so schließt Hr. Berzelius darans, daß die Säure 6 Atome Sauerstoff und 1 Atom Bor enthält.

Unter diesem Gesichtspunkte würde die Boraxsäure analog seyn der Chromsäure, der einzigen von den bekannten Säuren, in der man 6 Atome Sauerstoff und 1 Atom Radical vorausgesetzt hat. Es ist indess wahrscheinlich, daß diese Zusammensetzung weder für die eine, noch für die andere dieser Säuren die richtige ist. In der That, wir wollen einige Borverbindungen untersuchen: wir werden bald sehen, daß die angenommene Hypothese unhaltbar ist.

Als ich trocknes Chlor über ein glühendes Gemenge von Kohle und Borssäure gehen ließ, erhielt ich einen gasigen Körper; den ich bald als das dem Fluobor (der Flußborssäure) entsprechende Chlorbor erkannte. Ich wußte nicht, daß dieses Gas schon bekannt war. Hr. Thenard, dem ich meine Beobachtung mittheilte, forderte mich auf, sie dem Institute vorzulegen. Es wurde in der Sitzung am 15. Mai 1826 eine Notiz über diesen Gegenstand vorgelesen und darauf in die *Annales de Chimie et de Physique* eingerückt. Einige Tage hernach erfuhr ich, daß Hr. Berzelius in seiner schönen Arbeit über die Flußsäure sich mit dem Bor beschäftigt habe. Aus Unachtsamkeit, ohne Zweifel, ist derjenige Theil seiner Abhandlung, welcher sich auf diesen Körper be-

zieht, in der französischen Uebersetzung ausgelassen; aber er findet sich in den englischen Journalen (so wie in d. Annal. Bd. 78. S. 113. P.), und aus diesen habe ich die obigen Nachrichten geschöpft. Im Laufe seiner Versuche hat Hr. Berzelius das Bor der Wirkung des trocknen Chlors ausgesetzt, und auf diese Weise eine gasige Verbindung erhalten, die durchaus mit der von mir dargestellten identisch ist. Ihm verdankt man also diese Entdeckung. Ich gehe jetzt zur Untersuchung der Eigenschaften dieser Verbindung über.

Ich suchte zunächst das Verhältniß aufzufinden zwischen dem erzeugten Chlorbor und dem Kohlenoxyd, das durch die Verbindung des Sauerstoffs der Borsäure mit der Kohle des Gemenges entstanden war. Ich suchte hierauf die Dichte des Chlorbors zu bestimmen. Durch einen sehr sonderbaren Zufall fand ich bei meinen ersten Versuchen nahe gleiche Volumina von Kohlenoxydgas und von einem in Wasser löslichen Gase. Ich hielt das letztere für reines Chlorbor. Zugleich fand ich durch ein Mittel aus zwei Versuchen die Dichte des löslichen Gases $= 3,42$. Das Sonderbare in diesem Resultate war, daß es für die Borsäure eine Zusammensetzung gab, identisch mit der, welche die HH. Gay-Lussac und Thenard in ihren „*Recherches physico-chimiques*“ fanden, nämlich 35 Sauerstoff in Hundert, während Hr. Berzelius 68 Sauerstoff in Hundert annimmt. Bei Wiederholung und Abänderung dieser Versuche fand ich bald eine Fehlerquelle, die ich übersehen hatte. Diese liegt darin, daß sich eine ziemlich große Menge von Chlorkwasserstoffsäure mittelst des Wassers oder Wasserstoffs des Korkstöpsels bildet, welche gleichzeitig so-

wohl die Menge des löslichen Gases vermehrt, als auch seine Dichte vermindert. In einem, mit äußerster Sorgfalt angestellten Versuche, bei welchem ich den Strom des Chlors sehr langsam gehen ließ und das Porcellanrohr eine Stunde lang ganz verschlossen erhitzt hatte, bevor ich den Chlor-Apparat anlegte, konnte ich einen Augenblick abpassen, worin sich die Gase in ihren wahren Verhältnissen entwickelten. Die Analyse gab Folgendes:

	I	II	III	Mittel
Untersuchtes Gas	176	191	185	100
Chlorbor . . .	71	76	74	40,03
Kohlenoxyd . .	105	115	111	59,97

Ehe ich diese 3 Probegläser voll Gas auffing, hatte ich die Luft vollkommen ausgetrieben; allein es war unmöglich, die Gaserzeugung länger fortzusetzen, weil die Korkstöpsel anfangen Wasserstoff abzugeben, was man an der fortschreitenden Vermehrung des im Wasser löslichen Gases erkannte. Das Verhältniß 2 : 3, welches in den obigen Analysen sichtbar ist, wurde alsdann gestört und die verhältnißmäßigen Mengen des löslichen Gases und des Kohlenoxydgases wurden ganz unregelmäßig. Ich würde kein Vertrauen auf dieses Resultat legen, hätte mir nicht der Versuch bei mehrmaliger Wiederholung ähnliche Resultate gegeben. Ich betrachte es also als gewiß, daß das Chlor bei Einwirkung auf ein Gemenge von Borsäure und Kohle, 2 Vol. Chlorbor und 3 Vol. Kohlenoxyd giebt. — Uebrigens wird die Bildung der Chlorwasserstoffsäure beständig dadurch angezeigt, daß sich längs dem Wege des Gases eine ziemlich beträchtliche Menge Borsäure ablagert.

Der Apparat, welchen ich bei diesen Versuchen anwende, besteht aus einer Porcellanröhre, welche das Gemenge enthält, und bis zum Rothglühen erhitzt wird. Das eine ihrer Enden nimmt das trockne Chlor auf, an dem andern befindet sich ein Vorstoß, und daran wieder ein gebogenes Rohr, welches unter Quecksilber mündet. Ich erhitze eine Zeit lang das, mit seinem Pfropfen versehene Porcellanrohr, um die Feuchtigkeit, welche im Gemenge oder im Apparate zurückgeblieben seyn könnte, zu vertreiben. Ich lasse jetzt das trockne Chlor eintreten, und wenn der Gasstrom recht im Gange ist und eine Viertelsunde lang angehalten hat, lege ich den Vorstoß und das gekrümmte Rohr vor. Der Vorstoß bekleidet sich bald mit einem weissen Absatz, welcher, in Gestalt von leichten Flocken, auch in das Rohr übergeht und dasselbe zuweilen verstopft. Man muß also Röhren bereit halten, um sie nöthigenfalls zu wechseln. Bei Untersuchung dieses Ablasses fand sich derselbe zusammengesetzt aus viel Borsäure, aus ein wenig Chloraluminium und zuweilen aus einer mehr oder weniger beträchtlichen Menge Chloreisen, welche beide Stoffe ohne Zweifel von einer Unreinheit der Kohle oder der Säure herrührten. Da nun eine wesentliche Eigenschaft des Chlorbors darin besteht, daß es bei Einwirkung von Wasser in Borsäure und Salzsäure umgewandelt wird, so ist klar, daß die Gegenwart der Borsäure in dem Abgelagerten eine verhältnißmäßige Menge Chlorwasserstoffsäure in dem Gase anzeigt. Als ich die oben angeführten Messungen machte, bildete sich keine Wolke, weder in dem Vorstoß noch in der Röhre; aber es war unmög-

lich, die Operation lange fortzusetzen, ohne daß nicht diese Reaction mehr oder weniger stark auftrat.

Nachdem ich alle diese Umstände wohl aufgekehrt hatte, nahm ich die Dichte des Chlorbors wieder vor, und ich fand 3,54 für die Dichte des im Wasser löslichen Theils des gewogenen Gemenges. Als ich aber die durch die Bedingungen des Versuchs angezeigten Correctionen vollzog, änderte sich dieser Werth und wurde viel größer. Wie ich beim Versuche und bei der Rechnung verfuhr, zeigt Folgendes.

Ich wandte einen Ballon an, dessen Rauminhalt war =	21,174
Voll trockner Luft bei 24° C. und 0 ^m ,758 wog er	283,750
Leer, vor Einführung des Gases	281,250
Voll des Gasgemenges	286,050

Da 21,174 trockner Luft unter den angeführten Umständen 2^{sr},584 wiegen, so findet man, daß 0^{sr},084 Luft vor Einführung des Gases in dem Ballon befindlich waren, und daß das Gemenge 4^{sr},884 wog. Ich öffnete nun den Ballon unter Wasser. Alle darin löslichen Gase verschwanden, und es blieb ein Rückstand von 1^o,097, bestehend aus Luft und Kohlenoxyd. Folgendes waren die Volumina der einzelnen Gase, reducirt auf 0° C. und 0^m,76, und die entsprechenden Gewichte:

0,065 atmosphärische Luft	= 0 ^{sr} ,084
1,032 Kohlenoxyd	= 1,304
0,306 Chlorwasserstoffsäure	= 0,495
0,586 Chlorbor	= 3,001
11,989	4 ^{sr} ,884

Dies gesetzt, so findet man 5^{sr},1212 als Gewicht eines Litres Chlorbor und 3,942 als Dichte desselben gegen die Luft. Die Menge der Chlorwasserstoffsäure

habe ich nach folgender Betrachtung berechnet. Abgesehen von der Luft, mußte der Ballon 1,924 vom Gasgemenge enthalten. Darin fand ich 1,052 Kohlenoxyd; dies giebt 0,892 lösliches Gas. Aber dieser Menge Kohlenoxyd entsprechen nur 0,683 Chlorbor; es hatte sich also Chlorwasserstoffsäure bei der Bereitung des Gases erzeugt. Um die Menge derselben zu berechnen, nahm ich an, daß ein Volumen Chlorbor hätte 3 Vol. Chlorwasserstoffsäure liefern müssen. Dies zeigten die hier erörterten Beobachtungen. Denn, wenn durch Einwirkung der Kohle und des Chlors auf die Borsäure 2 Vol. Chlorbor und 3 Vol. Kohlenoxyd entstehen, und andererseits bei der Zersetzung des Chlorbors durch Wasser Chlorwasserstoffsäure und Borsäure, so muß man nothwendig die folgenden Verhältnisse aufstellen:

Und wenn Chlorbor auf Wasser wirkt, wird es geben;

Diese Verhältnisse sind die einzigen, die sich aufstellen lassen; denn das in 2 Vol. Chlorbor enthaltene Bor hat die anderthalb Vol. Sauerstoff liefern gemußt, die sich im Kohlenoxyde befinden, und kann sie, bei Einwirkung auf Wasser, nur durch Mitwirkung von 3 Vol. Chlor wieder aufnehmen. Diese Verhältnisse sind also nothwendig, und wir werden sehen, daß die Erfahrung sie auf eine entscheidende Weise bestätigt.

Hr. Berzelius hat gefunden, daß die Boraxsäure in Hundert 68,81 Sauerstoff enthält. Nimmt man mit mir an, daß diese Säure aus 2 Vol. Bor und 3 Vol. Sauerstoff gebildet ist, so hat man in der That 31,19 : 68,81 : : $2x$: 300 und daraus $x = 67,91$ als Atomen-
gewicht des Bors. Nach diesem Gewichte findet man 0,7487 für die Dichte des Bordampfes. Für das Chlorbor werden wir nach diesen Angaben haben:

3 Vol. Chlor	.	.	.	.	=	7,410
1 Vol. Bor	.	.	.	.	=	0,7487
2 Vol. Chlorbor	.	.	.	.		8,1587
1 Vol. - -	.	.	.	.		4,0793

Die berechnete Dichte des Chlorbors würde also 4,0793 seyn. Dies weicht wenig ab von 3,942, was die Erfahrung gab, vor allem, wenn man die Fehler in Betracht zieht, die unvermeidlich mit dem von mir angewandten Verfahren verbunden sind. Der Unterschied würde wahrscheinlich größer gewesen seyn, hätte ich nicht die ängstliche Sorgfalt auf den Versuch gewandt und dadurch, trotz der zu überwindenden Schwierigkeiten, ein zuverlässiges Resultat erhalten.

Ich habe verschiedene Methoden zur Bereitung des Chlorbors erdacht und versucht; aber keine ist mir gelungen. Ich erhitzte gepulverte Borssäure mit concentrirter Schwefelsäure und warf Stücke geschmolzenen Kochsalzes in das Gemenge. Es entwickelte sich nur Chlorwasserstoffgas. — Ich erhitzte ein Gemenge von Kochsalz und zuvor geschmolzener Borssäure in einer Porzellanretorte bis zur Weißgluth. Es entwickelten sich nur einige Blasen Chlorwasserstoffsäure.

Nachdem das Feuer mehrere Stundenlang unterhalten worden war, liefs ich die Retorte erkalten. Ich fand in derselben die Säure und das Salz in zwei Schichten sehr deutlich von einander gesondert. Hätte eine Reaction Statt finden können, so würde dieser Umstand sie nicht gehindert haben, denn sie würde in den Berührungspunkten beider Schichten eingetreten seyn. — Ich erhitzte in einer Glasretorte, bis zur vollen Schmelzung, ein Gemenge von 4 Thl. geschmolzenem sauren schwefelsauren Kali, 2 Thl. geschmolzenem Kochsalze und 1 Thl. geschmolzener Borsäure. Ich erhielt nur Chlor und schwellige Säure, beladen mit Dämpfen von wasserfreier Schwefelsäure. Ich glaube nicht, dafs sich Chlorbor gebildet hatte. In allen Fällen aber konnte dies Verfahren von keinem Nutzen seyn.

Die Resultate, welche das Chlorbor liefert, werden durch die, welche man bei Untersuchung der Fluorbor Säure erhält, vollkommen bestätigt. Hinsichtlich der Dichte desselben habe ich Folgendes beobachtet:

302,681	Gewicht des leeren Ballons
306,608	- - mit trockner Luft gefüllt
311,762	- - mit Fluorbor Säure gefüllt.

Hieraus findet man die Dichte des Gases = 2,3124. Hr. John Davy fand 2,5709, aber er berücksichtigte nicht die Fluorkieselsäure, welche in dem von ihm gewägten Gase zugegen war. Das, welches ich anwandte, liefs bei Behandlung mit Wasser nur Borsäure fallen.

Erwägt man andrerseits, dafs Borsäure und Fluorwasserstoffsäure sich durch ihre gegenseitige Einwir-

kung in Wasser und Fluoborsäure umwandeln, so muß man haben :

Die Fluoborsäure muß diesemnach zusammengesetzt seyn aus 5 Vol. Fluor und 1 Vol. Bor. Aber

$$3 \text{ Vol. Fluor} = 3,8664$$

$$1 \text{ Vol. Bor} = 0,7487$$

$$\frac{4,6151}{2} \text{ und } \frac{4,6151}{2} = 2,3075$$

was mit dem beobachteten Resultate übereinstimmt. Das Fluoborsäure-Gas enthält also ein halbes Volumen Bor und anderthalb Volumina Fluor.

Vergleicht man die Resultate, welche ich hier in Bezug auf den Kiesel und auf das Bor aufgeführt habe, so sieht man, daß, wenn die Analogie, welche man zwischen diesen Körpern und dem Kohlenstoffe aufstellen gewollt, gegründet seyn soll, die von ihnen gebildeten Verbindungen andern Verbindungen der Kohle entsprechen müssen.

Die Kieselerde scheint ein oder zwei Atome Sauerstoff zu enthalten und nähert sich dadurch der Kohlenäure.

Die Borsäure scheint aus 1 oder 2 Vol. Bor und 3 Vol. Sauerstoff gebildet, und nähert sich in diesem Falle der Oxalsäure.

Diese Analogien lassen sich mit Sicherheit nur durch eine anfeinerkame Vergleichung der kieseläuren, kohlenäuren, borsäuren und oxaläuren Salze

feststellen. Ich wage keine bestimmte Meinung über diesen Gegenstand zu fassen, überzeugt, wie ich schon bemerkt habe, daß uns für viele dieser Fälle die nöthigen Angaben fehlen, um derartige Zusammenstellungen zu begründen.

Ich will diese Abhandlung mit einem Vergleich des Chlorzinns und Chlortitans beschließen. Ich finde in diesen beiden Verbindungen eine gleiche Volumenanzahl auf gleiche Weise verdichtet. Durch diese Aehnlichkeit wird die Beziehung bestätigt, welche Hr. Mitscherlich unter denselben nachgewiesen hat.

Zinn. Der Spiritus Libavii greift immer das Quecksilber an, aber nicht vermöge eines etwaigen Gehaltes von überschüssigem Chlor, sondern dadurch, daß er in einfaches Chlorzinn übergeht und Chlorquecksilber im Min. erzeugt. Da diese Reaction, welche allgemein zu seyn scheint, sich dennoch auf sehr kleine Mengen beschränkt, so habe ich den Versuch mittelst des Apparats von Hrn. Gay - Lussac gemacht. Bei Wiederholung desselben habe ich fast identische Resultate erhalten, und bei denen, welche ich hier anführe, war der Angriff auf das Quecksilber nur durch ein sehr dünnes Häutchen merklich, welches dessen Oberfläche bedeckte. Ich lege das vollste Vertrauen in die erhaltenen Resultate, obgleich wegen dieser geringen Veränderung die Dichte ein wenig zu groß gefunden wurde.

Der Spiritus Libavii siedet, unter einem Drucke von 0^m,767, bei 120° C., die Data und Resultate des Versuchs waren folgende:

26,352	Spiritus Libavii	} 0m,759 Barom. 26° C. Temp.
322	Cubikcentimetr. Dampf	
0m,079	Quecksilbersäule	
124°	C. Temperatur des Dampfes	
717,9514	Gewicht eines Litres	
9,1997	Dichte des Dampfes.	

Mit dem von Hrn. Berzelius gegebenen Atomengewichte des Zinns, 1470,58, findet man 16,215 für die Dichte des Zinndampfes. Wir müssen also haben:

$$\begin{array}{rcl}
 1 \text{ Vol. Zinndampf} & . & = 16,215 \\
 8 \text{ Vol. Chlor} & . & = 19,760 \\
 \hline
 & & 35,975
 \end{array}$$

Nun ist $\frac{35,975}{4} = 8,993$, was dem erhaltenen Resultate sehr nahe kommt, allein eine wenig wahrscheinliche Art der Verbindung voraussetzt, die nämlich, daß 8 Vol. Chlor und 1 Vol. Zinndampf zu 4 Vol. verdichtet seyen. Reducirt man das Atomengewicht des Zinns auf die Hälfte, so bleibt die Schwierigkeit fast die nämliche, denn man würde haben 4 Vol. Chlor und 1 Vol. Zinndampf verdichtet zu 2 Vol. Ich glaube also, daß man das von Hrn. Berzelius gegebene Atomengewicht auf das Viertel reduciren muß. Es wird alsdann 367,64 und die Dichte des Zinndampfes = 4,053. In dieser Hypothese hat man für das Doppelt-Chlorzinn

$$\begin{array}{rcl}
 1 \text{ Vol. Zinndampf} & . & = 4,053 \\
 2 \text{ Vol. Chlor} & . & = 4,940 \\
 \hline
 1 \text{ Vol. Doppelt-Chlorzinn} & = & 8,993
 \end{array}$$

Diesemnach würde das Zinnoxid 1 Atom Zinn und 1 Atom Sauerstoff, $\text{St} + \text{O}$, enthalten und

das Zinnoxidul 2 Atome Zinn und 1 Atom Sauerstoff, $\text{Sn}^2 + \text{O}$,

Titan. Die Analogie zwischen dem Titan und Zinn, welche von Hrn. Mitscherlich nach der Isomorphie ihrer in der Natur vorkommenden Oxyde aufgestellt, und von Hrn. H. Rose in seinen Versuchen über das Titan entwickelt worden ist, hat mich zu einigen Versuchen veranlaßt, mir Chlortitan zu verschaffen. Ich wandte anfangs reines Titanoxyd an und erhielt damit auch völlig reines Chlortitan. Das Oxyd, gemischt mit einem Viertel seines Gewichts an wohlgetrockneter Kohle, wurde bis zur Rothgluth in einem Porzellanröhrer erhitzt und durch dieses ein Strom von trockenem Chlor geleitet. In dem Ballon und dem Vorstoße, welche mit der Röhre verbunden waren, sah man vom ersten Augenblicke des Versuchs an eine farblose Flüssigkeit sich verdichten, die an der Luft außerordentlich rauchte und sehr flüchtig war. Diese war das Chlortitan. Die Eigenschaften desselben zeigten bald, daß es sich leicht vom Chloreisen im Maximo trennen lasse, und daß man es folglich leicht und in Menge aus dem natürlichen Titanoxyd bereiten könne. In der That, als diese Oxyd gepulvert mit einem Viertel oder einem Drittel seines Gewichts an Kohle gemischt und wie das reine Oxyd behandelt wurde, erhielt man in der Verlängerung und im Ballon viel Chloreisen, welches sich den Wänden des Gefäßes anhing, und viel flüßiges Chlortitan, das man durch Abgießen fast rein absondern konnte. Es enthielt dennoch ein wenig Chloreisen, aber keinesweges gelöst, sondern als Flitterchen, die sich bei Ruhe absetzen.

Erhalten; ist das Chlortitan niemals vollkommen farblos, sein Geruch deutet auf Gegenwart von Chlor und seine gelbliche Farbe bestärkt diesen Verdacht. Endlich, wenn man es in Wasser löst, enthält dieses, außer dem gewöhnlichen chlorwasserstoffsauren Titan, Chlor gelöst, welches Lackmuspapier bleicht.

Man reinigt es leicht, indem man es mit kleinen Mengen von Quecksilber schüttelt und darauf 2 bis 3 Mal in einer kleinen Retorte über ein wenig dieses Metalles abzieht. Man erhält es alsdann völlig farblos und durchsichtig. Es wirkt dann nicht mehr auf Quecksilber, und bildet mit Wasser chlorwasserstoffsaures Titan ohne überschüssiges Chlor.

Hr. E. S. George hat (Ann. of Philos. Jan. 1825. p. 18. dief. Ann. Bd. 79. S. 171) ein Chlortitan kennen gelehrt, das durch unmittelbare Einwirkung des Chlors auf das erhitzte Metall bereitet war. Diefes Chlortitan ist dem eben von mir beschriebenen in mehrerer Beziehung ähnlich, würde jedoch nach Hrn. G. ein Perchlorure seyn, das durch Einwirkung des Wassers ein gewöhnliches chlorwasserstoffsaures Salz lieferte und dabei die Hälfte seines Chlors verlöre. Ich wage nicht, über diesen Gegenstand zu entscheiden. So lange das meinige überschüssiges Chlor enthielt, war es gelb, besafs den Geruch von Chlor und liefs bei Wirkung des Wassers viel von diesem Stoffe entweichen. Durch mehrmalige Destillation, selbst ohne Quecksilber, nahm sein Chlorgeruch und seine gelbe Farbe beträchtlich ab.

Das farblose Chlortitan siedet, unter dem Drucke von 0^m,763, bei 135° C. Seine Dichte ist gröfser als

die des Waffera. Die Data und Resultate eines Versuches hinsichtlich der Dichte seines Dampfes waren folgende:

87,881	Gewicht des Litres	
6,836	Dichte des Chlortitans	
18,821	Chlortitan	
344	Cub. Centimet. Dampf	} 0 ^m ,756 Barom. 27° C. Temp.
143° C.	Temperatur des Dampfes	
0 ^m ,060	innere Quecksilberfäule	

Hr. H. Rose hat das Atomengewicht des Titans hauptsächlich dadurch bestimmt, daß er das Schwefeltitan durch Verbrennung in der Luft in Oxyd verwandelte. Er schließt aus seinen Versuchen, daß diese Gewicht 778,2 sey. Es reducirt sich auf 764,6, wenn man in der Rechnung 200 für das Atomengewicht des Schwefels nimmt, statt 201,16. Diese letztere Gewicht giebt 8,430 für die Dichte des Titandampfes. Aber diese Bestimmung setzt 4 Atome Sauerstoff im Oxyde voraus; und diesen würden 8 At. Chlor im Chlortitan entsprechen. Hieraus folgt:

$$\begin{array}{rcl}
 1 \text{ Vol. Titandampf} & . & . = 8,430 \\
 3 \text{ Vol. Chlor} & . & . = 19,760 \\
 \hline
 & & 28,190
 \end{array}$$

Aber $\frac{28,190}{4} = 7,047$, ein Resultat, das sich sehr dem vorhergehenden nähert. Man hätte also, wie für das Zinn, 9 Vol. zu 4 Vol. verdichtet. Aus gleichen Gründen, wie für jenes Metall, reducire ich das Atomengewicht auf das Viertel. Es wird dadurch 191,15. Die Dichte des Titandampfes wird 2,107, und die Titan Säure oder das weiße Titanoxyd enthält alsdann

1 At. Metall und 3 At. Sauerstoff. Was das Chlortitan betrifft, so ist es gebildet aus:

1 Vol. Titandampf . . .	=	2,107
2 Vol. Chlor	=	4,940
1 Vol. Chlortitan . . .	=	7,047

Es ist durchaus nöthig, neue Versuche über das Atomengewicht des Titans zu machen, um zwischen den Resultaten des Hrn. Rose und den meinigen zu entscheiden *). Die Analyse des Chlortitans bietet in dieser Hinsicht ein sehr genaues Mittel dar. Ich habe nicht Zeit gehabt, mich mit dieser zu beschäftigen.

Ich kann aus den in dieser Abhandlung enthaltenen Thatfachen nicht eher sichere Schlüsse ziehen, als bis ich die Dichte des Schwefels, Phosphors, Arseniks, Selens und Kaliums direct bestimmt habe. Ich bin mit diesen Versuchen beschäftigt und werde nächstens die Resultate bekannt machen. Sie befestigen vielleicht den Gesichtspunkt, unter welchem man das Gesetz von Hrn. Gay-Lussac über die Ammoniakverbindungen und das von den HH. Dulong und Petit über die specifischen Wärmen zu betrachten hat.

Ich werde in der Folge das Resultat meiner Versuche über eine gewisse Zahl von Chlorometallen bekannt machen, unter welchen ich mich heute begnü-

*) Durch die Analyse des Chlortitans läßt sich offenbar das Atomgewicht des Titans weit genauer bestimmen, als durch die Verbrennung des Schwefeltitans zu Titansäure. Aus diesem Grunde hat auch Prof. H. Rose schon vor einiger Zeit die Analyse des Chlortitans unternommen, und wird dieselbe nächstens bekannt machen. P.

ge, nur ein sehr flüchtiges Chlormangan anzuführen, das der Mangansäure entspricht. Ich hoffe durch Vereinigung aller dieser Angaben, wenn auch nicht meinen Zweck zu erreichen, doch wenigstens mich demselben so weit zu nähern, als es der Zustand der Wissenschaft erlaubt.

Ehe ich diese Abhandlung schliesse, muß ich bemerken, daß Hr. Dulong sich schon seit langer Zeit vorgenommen hat, die Dichte des Schwefeldampfes direct zu bestimmen. Er hatte die Güte gehabt, mich mit dem zu diesem Versuche bestimmten Apparate bekannt zu machen. Er weicht gänzlich ab von dem, welchen ich vorher beschrieb. Dennoch würde ich den Schwefel nicht auf die Liste derjenigen Körper gebracht haben, mit denen ich die Akademie zu unterhalten gedenke, hätte er mir nicht unerwartete Besonderheiten gezeigt, welche vielleicht den Versuch des Hrn. Dulong unausführbar machen.

Ich füge hier eine Tafel über die von mir direct beobachteten Dichten hinzu, und vereinige damit die aus ihnen abgeleiteten Dichten einiger einfachen Körper. Ich bemerke indeß wiederholt, daß ich keinen großen Werth auf diese Inductionen lege. Wir sind von dem Zeitpunkte, wo die Molecularchemie sich nach sichern Regeln richten könnte, noch sehr weit entfernt, ungeachtet der sehr großen Vortheile, welche dieser Theil der Naturkunde aus den Arbeiten der Hrn. Gay-Lussac, Berzelius, Dulong und Petit, Mitscherlich, so wie aus den theoretischen Betrachtungen der Hrn. Ampere und Avogadro gezogen hat. Die ungemeine Thätigkeit des Hrn. Berzelius und der gute

Geist der Chemiker, mit denen er Deutschland bereichert hat, lassen indeß hinsichtlich dieses wichtigen Gegenstandes eine baldige und dauerhafte Umwälzung erwarten,

Tafel über die Dichte der in dieser Abhandlung untersuchten Dämpfe und Gase, und über das Gewicht eines Litres derselben bei 0° C. und 0^m,76.

Namen des dampfförmigen Körpers	Dichte		Gewicht eines Litres beob.
	beobachtet	berechnet	
Jod	8,716	8,6118	11,323
Quecksilber	6,976	6,9783	9,0625
Chlorphosphor im Min.	4,875	4,8076	6,3532
Arsenikwasserstoff	2,695	2,695	3,5023
Chlorarsenik im Min.	6,3006	6,2969	8,1832
Chlorkiesel	5,9390	5,9599	7,7154
Fluorkiesel	3,600	3,5973	
Chlorbor	3,942	4,0793	5,1212
Fluorbor	2,3124	2,3075	
Chlorzinn im Max.	9,1997	8,993	11,9514
Chlortitan (Perchlorure)	6,836	7,047	8,881
Phosphor	. . .	2,2052	. . .
Arsenik	. . .	5,1839	. . .
Kiesel	. . .	1,0197	. . .
Bor	. . .	0,7487	. . .
Zinn	. . .	4,053	. . .
Titan	. . .	2,107	. . .

Berichtigung. Nach dem Satze S. 293 (des vorigen Heftes) Z. 7 v. u.: Die Atomengewichte der elementaren Körper fallen hierdurch überall mit den Dichten oder specifischen Gewichten ihrer Gase oder Dämpfe zusammen, — ist hinzuzusetzen: — sobald bei letzteren das specifische Gewicht des Sauerstoffgases zur Einheit angenommen wird. P.