

## Äquivalentbestimmung des Phosphors.

Von Prof. **A. Schrötter**,

wirklichem Mitgliede der kaiserl. Akademie der Wissenschaften.

(Gelesen in der Sitzung der mathematisch-naturwissenschaftlichen Classe am 3. Jänner 1851.)

**D**urch mehr als 30 Jahre waren es ausschliesslich die aus den umfassenden Äquivalentbestimmungen von Berzelius hervorgegangenen Zahlen, welche allen chemischen Untersuchungen zur Grundlage dienten. Die grossen Fortschritte der Wissenschaft seit dem Jahre 1812, wo diese Arbeit vollendet war, riefen das Bedürfniss hervor, diesen Grundzahlen eine grössere Schärfe zu geben, als bei den früheren Hilfsmitteln zu erreichen war, und dieses Bedürfniss wuchs in dem Masse, als sich die Berührungspunkte der Chemie mit anderen Wissenschaften vermehrten, namentlich mit der Physik, in welcher präcisere Zahlenbestimmungen bereits seit längerer Zeit eingeführt sind. Eine Revision der Äquivalente sämtlicher Grundstoffe ist daher seit mehr als zehn Jahren im Gange und die älteren Zahlen haben bereits durch Anwendung besserer Methoden und schärferer Beobachtungsmittel mehrere nicht unbedeutende Abänderungen erfahren. Dessen ungeachtet ist hierin noch Vieles zu thun, und kaum dürfte mehr eine Periode eintreten, in welcher Untersuchungen dieser Art so sehr in den Hintergrund gedrängt werden, als dies nach den Arbeiten von Berzelius geschah, durch welche für eine geraume Zeit alles erschöpft schien, was überhaupt hierin geleistet werden kann.

Überzeugt, dass sich nur dann Äquivalentbestimmungen, welche dem jetzigen Zustande der Wissenschaft entsprechen, erhalten lassen, wenn man directe, von den Äquivalenten anderer Körper nicht abhängende Methoden in Anwendung bringt, deren Fehler erkannt und, wenn nicht beseitigt, so doch geschätzt werden können: wurde ich zu dieser Arbeit zunächst durch den Umstand veranlasst, dass der Phosphor im amorphen Zustande gerade diesen Bedingungen im hohen Grade entspricht, da er weder rasch verbrennt noch hygroskopisch ist, und sich überhaupt so indifferent verhält, dass sich seiner Behandlung keine Schwierigkeiten in den Weg stellen.

Das Äquivalent des Phosphors ist bereits mehrfach Gegenstand der Untersuchung gewesen. Schon Lavoisier versuchte, auf dem von mir nun wieder betretenen Wege, die Menge des Sauerstoffes zu bestimmen, welche der Phosphor beim Verbrennen aufnimmt. Die Natur dieses Körpers in seinem gewöhnlichen Zustande und die unvollkommenen Hilfsmittel jener Zeit liessen ihm aber für 1 Theil Phosphor die bei weitem zu kleine Zahl 1·54 finden, aus welcher sich das Äquivalent desselben zu 26 berechnet. Die später von H. Davy angestellten Versuche gaben nahe dieselbe Zahl, nämlich 26·2, während Th. Thomson nur 24·5 und Rose (der Vater) die viel zu grosse Zahl 35 für das Äquivalent des Phosphors angibt.

Berzelius berechnete im Jahre 1812 aus der Zusammensetzung des phosphorsauren Bleioxydes und des phosphorsauren Barytes das Äquivalent des Phosphors zu 31·9 und Thomson gab es zur

selben Zeit in einer weiteren Untersuchung zu 32·9 an. Im Jahre 1816 veröffentlichte Berzelius eine Untersuchung<sup>1)</sup> über die Zusammensetzung der Phosphorsäure, in welcher er das Äquivalent des Phosphors auf eine sehr sinnreiche Weise durch die Menge des Goldes oder Silbers bestimmte, die durch ein gegebenes Gewicht Phosphor aus einer neutralen Auflösung dieser Metalle abgeschieden wird. Er fand für dasselbe die Zahlen

31·166 , 31·176 , 31·60

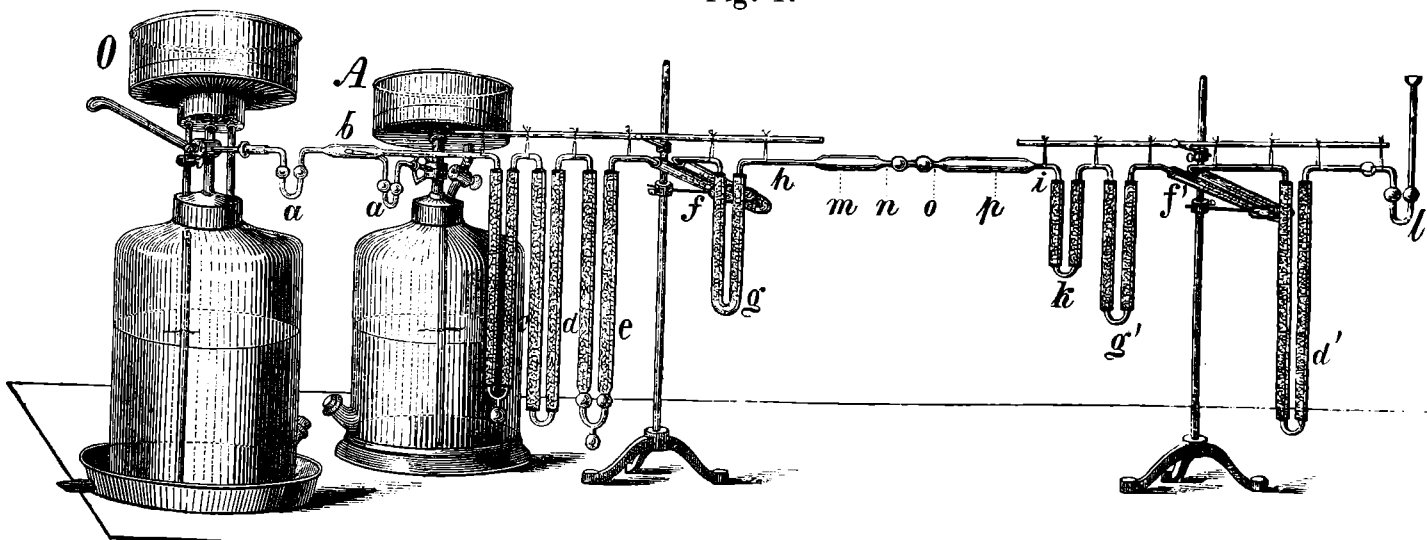
und entschied sich für die letztere, da sie auf dem Äquivalente des Silbers beruhte, das er für genauer bekannt hielt als das des Goldes.

In der neuesten Zeit hat Pelouze das Äquivalent des Phosphors bestimmt<sup>2)</sup> und die Zahl 400·3 oder für  $H = 1$ , 32·024 als Mittel aus seinen Versuchen angegeben. Er erhielt dieselbe, indem er die Menge des Silberchlorides bestimmte, das durch eine gegebene Gewichtsmenge von Phosphorchlorür nach dessen Umwandlung in ein Gemenge von Phosphorsäure und Salzsäure mittelst salpetersauren Silberoxydes abgeschieden wird. Obwohl Pelouze die speciellen Daten seiner Versuche nicht angibt und die gewählte Methode, abgesehen davon, dass sie die Kenntniss der Äquivalente des Chlors und des Silbers voraussetzt, noch aus anderen Gründen kaum scharfe Resultate erwarten lässt, so hat dennoch die von demselben angegebene Zahl allgemein Eingang gefunden, wozu vielleicht der Umstand beitrug, dass dieselbe das Vierfache von 8, dem jetzt ziemlich allgemein angenommenen Äquivalente des Sauerstoffes, ist.

Das von mir gefundene Resultat nähert sich am meisten der ersten von Berzelius angegebenen Zahl, ich glaube aber die folgenden Untersuchungen werden es ausser Zweifel setzen, dass auch diese Zahl noch etwas zu gross und das wahre Äquivalent des Phosphors gleich 31 ist.

Der Apparat, dessen ich mich nach manchem abgeänderten Versuche, zu meinen Bestimmungen bediente, ist folgender: Zwei gläserne Gasometer *A* und *O*, Fig. 1, von denen der erstere atmosphärische Luft, der zweite Sauerstoffgas enthält, stehen durch das dreischenkellige Rohr *b* sowohl unter einander als mit dem übrigen Röhrensysteme in Verbindung; zwischen dieser dreischenkelligen Röhre *b* und den beiden Gasometern sind noch zwei Kugelhähne *a a*, von denen jede einige Tropfen Wasser enthält, eingeschaltet; diese haben bloss die Bestimmung, das Ausströmen des Gases aus den Gasometern sichtbar zu machen, was bei allen ähnlichen Versuchen grosse Bequemlichkeit gewährt.

Fig. 1.



<sup>1)</sup> Gilbert's Annalen B. 53 (Neue Folge B. 23) S. 393.

<sup>2)</sup> Comptes rendus XX. 1053, auch Erdmann's Journal B. 35, p. 80.

Aus der dreischenkeligen Röhre treten die Gase in ein System von fünf U-förmigen Röhren, welche zusammen eine Länge von nahe 7 Metern haben. Die erste Röhre *c* enthält Bimssteinstücke, die mit concentrirter Ätzkalilösung befeuchtet sind, und dient zur Aufnahme der in der Luft und in dem Sauerstoffgase enthaltenen Kohlensäure. Die übrigen sind zum Trocknen der Gase bestimmt, und zwar enthält die Röhre *d* Chlorcalcium, die Röhre *e* mit Schwefelsäure befeuchtete Bimssteinstücke, die horizontal liegende Röhre *f* wasserfreie Phosphorsäure und die Röhre *g* wieder Chlorcalcium. Diese Röhre *g* soll nur dazu dienen, die Feuchtigkeit der Luft von der mit Phosphorsäure gefüllten Röhre abzuhalten, wenn der Apparat nicht im Gebrauche ist. Sämmtliche Röhren hängen mittelst Kupferdräthen an einem einzigen Träger mit horizontalem Arme. Dieser Theil des Apparates wird im Folgenden der vordere heissen.

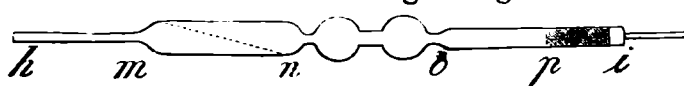
Von der Röhre mit Phosphorsäure ist nur noch die Art ihrer Füllung anzuführen. Es wurden zu diesem Behufe abwechselnd nach einer Schichte von 1—2 Grm. amorphen Phosphors eine circa 5—6 Centim. lange Schichte von Bimssteinstücken gebracht, die vorher mit Salzsäure behandelt, ausgewaschen, geglüht und in trockener Luft erkaltet waren. Die so vorgerichtete Röhre wurde nun, ohne sie aus der horizontalen Lage zu bringen, in welcher sie auch für die Folge zu bleiben bestimmt war, in den oben beschriebenen Apparat eingeschaltet, und dann der Phosphor in einem aus den Gasometern strömenden Gemenge von Sauerstoffgas und atmosphärischer Luft verbrannt. Das weggehende Stickgas vertheilt die vollkommen trockene Phosphorsäure dermassen über die Bimssteinstücke, dass dieselbe den durchgehenden Gasen eine sehr grosse Oberfläche darbietet, wodurch die vollkommenste Trocknung derselben bewirkt wird.

Nebenbei mag hier bemerkt werden, dass man sich ganz auf dieselbe Weise, bei Anwendung einer weiteren, geraden Röhre ohne Bimssteinstücke, des amorphen Phosphors sehr bequem zur Bereitung beliebiger Mengen vollkommen wasserfreier Phosphorsäure bedienen kann.

An die Röhre *g* schliesst sich die Verbrennungsröhre *h i* an, und mit dieser steht eine Chlorcalciumröhre *k* in Verbindung, welche vor und nach der Verbrennung gewogen wird. Um den Einfluss der Feuchtigkeit der Atmosphäre abzuhalten, besteht das hintere Ende des Apparates aus einem Röhrensysteme *g, f, d*, welches, mit Ausnahme der Röhre mit Ätzkalilösung und der mit Schwefelsäure, ganz so eingerichtet ist, wie der vordere Theil. Das Ende des ganzen Apparates bildet eine mit concentrirter Schwefelsäure abgesperrte Kugelhöhre *l* von geringer Weite.

Die Verbrennungsröhre *h i*, Fig. 2, besteht aus hartem Glase und wird aus einer Röhre wie sie zu organischen Analysen dienen, geblasen. Das Stück *h m* ist 1 Decim. lang und etwa 5 Millim. weit; der Theil derselben *m n*, in welchem die Verbrennung geschieht, hat eine Länge von 11—12 Centim. und eine Weite von etwas mehr als 2 Centim. Dann folgen zwei Kugeln. Die Länge des Stückes *o i* beträgt 15—16 Centim. Bei *p* enthält die Röhre eine etwa 3—4 Centim. lange Schichte von Baumwolle, die so dicht hineingeschoben ist, dass die Luft beim Durchstreichen einen geringen Widerstand erfährt. Das Ende der Röhre ist mit einem durchbohrten, von aussen eingesiegelten Korke versehen, der die zur weiteren Verbindung dienende enge Röhre aufnimmt, welche mit einem vollkommen eingeschliffenen Glasstöpsel verschlossen werden kann.

Das bei der Verbrennung befolgte Verfahren ist nun Folgendes:



Zuerst wird die gehörig vorgerichtete Verbrennungsröhre sammt der Baumwolle und den Stöpseln gewogen. Dann bringt man den Phosphor bei *h* mittelst einer Papierrinne in die Röhre, sorgt dafür, dass er in dem vorderen Theil der Erweiterung *m n*, bei *m* zu liegen kömmt, und wiegt nun die Röhre wieder, wodurch das Gewicht des Phosphors gegeben ist. Es betrug dieses bei keinem Versuche weniger als 1 Grm. Auch wurde der Phosphor, um jede Spur von Feuchtigkeit zu vertreiben, unmittelbar vor dem Versuche in einem indifferenten trockenen Gase bis 180° erhitzt.

Nachdem die Röhre zwischen die beiden Röhrensysteme eingeschaltet ist, wird so lange aus dem Gasometer *O* Sauerstoffgas durch den Apparat geleitet, bis ein an das offene Ende der Röhre gehaltener glühender Holzspan sich entzündet. Nun wird der Zutritt desselben durch Schliessen des Hahnes unter-

brochen, und der Phosphor mit einer Spirituslampe so lange erwärmt, bis er zu brennen anfängt, dann aber wird der Hahn wieder so weit geöffnet, dass die Verbrennung langsam fort dauern kann, wozu bei den Dimensionen der gebrauchten Röhren etwa zwei Luftblasen in einer Secunde nothwendig sind.

Wegen der durch die Erwärmung der Röhre bewirkten Ausdehnung der Luft treten anfangs einige Luftblasen bei *l* aus, bald aber findet, da der hintere Theil des Apparates noch mit atmosphärischer Luft gefüllt ist, ein Hineinsaugen der Luft Statt, was man an der Bewegung der Säule von Schwefelsäure in *l* erkennt, indem auch der Sauerstoff aus diesem Theile des Röhrensystemes nach und nach verzehrt wird. Auf diese Weise ist nach kurzer Zeit der hintere Theil des Apparates bis zum Phosphor mit Stickgas, der vordere hingegen mit Sauerstoffgas gefüllt, und man kann bei einiger Sorgfalt es leicht dahin bringen, dass die Schwefelsäure in der Röhre *l* während der ganzen Verbrennung, die etwa 20 Minuten dauert, ruhig ihren Stand behält, dass also bei *l* weder ein Austreten noch ein Eintreten von Luft in den Apparat Statt findet. Dies muss auch erreicht werden, wenn der Versuch gute Resultate geben soll, indem dann die Verbrennung so ruhig vor sich geht, dass sich die Phosphorsäure fast ganz innerhalb des Raumes *mn* in zarten Flocken anlegt.

Ist die Verbrennung vorüber, so muss der ganze Raum *mn* sowohl, als auch der Theil *mi* nochmals erhitzt werden, da sich darin immer noch einige unverbrannte Phosphortheilchen befinden. Zu diesem Behufe fängt man, während ununterbrochen ein schwacher Strom von Sauerstoff durch den Apparat geleitet wird, mit der Erhitzung so nahe wie möglich bei *h* an und rückt eine Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge nach und nach gegen *m* bis *o* und noch etwa 2 Centim. darüber vor. Bei gut geleiteter Operation legt sich weiter gegen *p* hin keine oder nur ein schwacher Hauch von Phosphorsäure an, so dass es auch nicht nothwendig ist, mit der Erhitzung näher gegen die Baumwolle hinzurücken. Der weitere Theil der Röhre wird zugleich von oben erhitzt, indem man in einer geringen Entfernung über derselben ein Drathgitter anbringt, auf das einige glühende Kohlen gelegt werden. Die Phosphorsäure wird hierbei noch vor beginnender Glühhitze an der erwärmten Stelle, ohne vorher zu schmelzen, vollständig in ein farbloses Gas verwandelt, das sich von *m* gegen *n* zu, wie die punktirte Linie in Fig. 2 zeigt, in durchsichtigen, glänzenden Krystallen an den etwas erkalteten Theil der Röhre anlegt.

Ist diese Operation vollendet, so schliesst man den Sauerstoff ab und lässt nun atmosphärische Luft in den Apparat treten, um erstere zu verdrängen. Anfangs entweicht bei *l* nur Stickgas, dann kömmt Sauerstoffgas und zuletzt atmosphärische Luft, so dass man deutlich sehen kann, wie sich die Gase in den Apparaten gewissermassen fortschieben.

Hat man so den ganzen Apparat mit atmosphärischer Luft gefüllt, so entfernt man zuerst die Röhre *k* und schliesst sie sogleich, dann schliesst man die Verbrennungsröhre bei *h* und *i*, und bestimmt das Gewicht beider Röhren. Das Verschliessen geschieht entweder mit den kleinen Korken, die schon bei der ersten Wägung gedient hatten, oder die Verbrennungsröhre wird bei *h* abgeschmolzen und die enge Röhre bei *i* mittelst eines vollkommen gut eingeschliffenen Glasstöpsels verschlossen.

Auch die engen rechtwinkelig gebogenen Röhren, der Chlorcalciumröhre, sind mit eingeschliffenen Glasstöpseln zu verschliessen. Beide Arten des Verschlusses zeigten keinen merklichen Einfluss auf das Resultat, indess sind doch jedenfalls Glasstöpsel allen anderen vorzuziehen, da sie eine grosse Sicherheit vor zufälligen Einflüssen gewähren. Der Feuchtigkeitszustand der Baumwolle konnte keinen Einfluss auf das Resultat üben, da dieselbe sowohl mit dem Phosphor, als mit der Phosphorsäure gewogen wurde, und da die Gewichtszunahme der Chlorcalciumröhre *k* eben nur von der Wassermenge herrührt, die durch den trockenen Luftstrom der Baumwolle entzogen wird. Um indess auch über diesen Punkt auf experimentellem Wege zu entscheiden, wurde bei einigen Versuchen der Theil der Röhre, welcher die Baumwolle *q* und den Kork *r* enthält, mit Sand umgeben, der bis 180° C. erhitzt war, während sie sich in dem oben beschriebenen Apparate eingeschlossen befand. Das Resultat wurde aber auch, wie vorausszusehen war, durch diese Abänderung nicht afficirt; der einzige Unterschied lag nur darin, dass, wie aus der folgenden Tafel I, Ver-

such 6—10 zu ersehen ist, in den Fällen, wo die Baumwolle nicht ausgetrocknet wurde, die Chlorcalciumröhre *l* um 0·011—0·0175 Grammen zunahm, während bei vorgenommener Austrocknung diese Zunahme nur 0·0008—0·007 Grammen betrug. Um ganz sicher zu sein, dass die Chlorcalciumröhre nur durch die Feuchtigkeit der Baumwolle am Gewichte zunehmen könne, wurde dieselbe für sich in den Apparat eingeschaltet und während einer halben Stunde atmosphärische Luft durch denselben geleitet. Sie hatte nach dieser Zeit nicht das Mindeste am Gewichte zugenommen, so dass ich sicher sein konnte, jeden fremdartigen, das numerische Resultat verändernden Einfluss entfernt zu haben. Die folgende Tafel enthält nun die unmittelbaren Resultate von zehn Versuchen.

Tafel I.

Nro.	Gewicht der Verbrennungsröhre ohne Phosphor und mit Phosphor	Gewicht des Phosphors	Gewicht der Chlorcalciumröhre vor und nach dem Versuche	Gewicht der Verbrennungsröhre mit Phosphorsäure	Gewicht der Phosphorsäure
1	88·4575 + 89·5544	1·0969	77·2014 77·2126	90·9572	2·5109
2	68·9880 + 70·3294	1·3414	77·2120 77·2295	72·0394	3·0689
3	77·1042 + 78·1506	1·0464	66·4834 66·4954	79·4916	2·3994
4	75·4916 + 76·7961	1·3045	66·5009 66·5144	78·4632	2·9851
5	74·2057 + 75·4760	1·2703	66·5150 66·5268	77·1042	2·9095
6	70·5476 + 71·5841	1·0365	66·5340 66·5360	72·9169	2·3713
7	71·7780 + 73·3254	1·5474	66·5372 66·5380	75·3184	3·5412
8	63·2755 + 64·6641	1·3886	66·3309 63·3381	66·4462	3·1779
9	72·6235 + 73·9706	1·3471	66·3456 66·3458	82·8888 84·6258	3·0843
10	52·2372 + 53·6898	1·4526	66·3484 66·3492	55·5610	3·3246

Bezeichnet man das Gewicht der Verbrennungsröhre sammt der darin enthaltenen Baumwolle, den zum Verschliessen dienenden Stöpseln, dem Korke und der Röhre *k* mit *R*, so wird man auch nach der Verbrennung das Gewicht dieser Röhre mit *R* bezeichnen können, wenn man nur die Gewichtszunahme der Chlorcalciumröhre aus der vierten Spalte der Taf. I zu diesem Gewichte hinzuaddirt. Dies wird indess, streng genommen, nur dann der Fall sein, wenn sich während des

Versuches der Barometer- und Thermometer-Stand nicht geändert haben, eine Voraussetzung, die wenigstens sehr nahe immer eintraf.

Bezeichnet ferner  $p$  das Gewicht des verbrauchten Phosphors und  $s$  das der erhaltenen Phosphorsäure, so ist

$$R + s - (R + p) = s - p$$

das Gewicht des Sauerstoffes, der zur Bildung der Phosphorsäuremenge  $s$  nöthig war, und somit ist das Äquivalent des Phosphors durch die Gleichung

$$P = \frac{40 p}{s - p} \dots \dots \dots (1)$$

gegeben.

Da die Grösse  $R$  aus der Gleichung für  $s - p$  unter der obigen Voraussetzung verschwindet, so ist es auch nicht nöthig, die so oft üblichen Reductionen der Gewichte auf den leeren Raum u. s. w. vorzunehmen.

Berechnet man nun, um die Übersicht zu erleichtern, die erhaltene Phosphorsäure für ein Gewichtstheil Phosphor, so erhält man folgende Resultate, neben welchen die daraus abgeleiteten Äquivalente des Phosphors stehen.

**Tafel II.**

Nro.	Phosphorsäure	Äquivalent des Phosphors
1	2·28909	31·0296
2	2·28783	31·0600
3	2·29300	30·9358
4	2·28831	31·0484
5	2·29040	30·9981
6	2·28788	31·0588
7	2·28848	31·0443
8	2·28856	31·0424
9	2·28959	31·0183
10	2·28872	31·0386
Mittel	2·289186	31·0274

Dem Mittel entspricht also das Äquivalent 31·0274, während das aus der grössten Menge der erhaltenen Phosphorsäure berechnete 30·9358, das aus der kleinsten Menge hingegen 31·060 gibt.

Die ersten vier Versuche wurden mit amorphem Phosphor angestellt, der, um ihn vom gewöhnlichen zu befreien, mit Kohlensulfid behandelt war, zu allen übrigen Versuchen hingegen diente Phosphor, der bloss durch die Einwirkung der Wärme in den amorphen Zustand übergeführt und keiner Behandlung mit einem anderen Körper unterworfen wurde. Es bedarf übrigens kaum der Erwähnung, dass der zu diesen Versuchen verwendete Phosphor weder Schwefel noch Arsen und überhaupt keine fremdartige Verunreinigung enthielt.

Bei den ersten drei Versuchen wurde sowohl die Chlorcalciumröhre als auch die Verbrennungsröhre mit kleinen Korken geschlossen, bei den übrigen hingegen wurden statt derselben vollkommen gut eingeschliffene Glasstöpsel angewendet.

Bei den ersten fünf Versuchen wurde die Baumwolle gar nicht getrocknet, woraus sich die nicht unbedeutende Gewichtszunahme der Chlorcalciumröhre erklärt. Bei den Versuchen 6, 7, 9 und 10 wurde jedoch die Austrocknung auf die oben angegebene Weise vorgenommen. Die Gewichtszunahme der Chlorcalciumröhre war daher nur eine sehr geringe, aber auf die Menge der erhaltenen Phosphorsäure hatte diese Abänderung des Versuches keinen Einfluss. Dass die etwa 4 Centm. lange Baumwollschicht vollkommen ausreichte, die ohnedies nur in sehr geringer Menge bis zu derselben geführte Phosphorsäure zurückzuhalten, geht aus dem Umstande hervor, dass nur die erste dem verbrennenden Phosphor zugewendete Schicht derselben schwach sauer reagierte, alle entfernteren Theile derselben aber sich vollkommen indifferent verhielten.

Der Versuch 9 wurde so angestellt, dass auch in den vorderen Theil *a b* der Röhre, Fig. 2, getrocknete Baumwolle gebracht wurde, daher auch in der fünften Spalte zwei Zahlen vorkommen, von denen die kleinere das Gewicht der Röhre mit Baumwolle vor, die grössere das nach der Verbrennung bedeutet. Es ergab sich, dass die bei *a b* befindliche Baumwolle nicht die mindeste saure Reaction zeigte, es wurde daher, da diese Art den Versuch anzustellen um eine Wägung mehr erfordert, und auch das Resultat mit den übrigen übereinstimmte, kein weiterer Versuch mehr nach derselben vorgenommen.

Um nun beurtheilen zu können, welcher Grad von Genauigkeit den oben angegebenen Versuchen zukommt, ist es nothwendig, die Grösse des Einflusses jeder einzelnen Bestimmung zu erforschen.

Aus der obigen Gleichung (1) folgt nämlich durch endliche Differentiation

$$\Delta A = 40 \frac{s\Delta p - p\Delta s}{(s-p)^2} \dots \dots \dots (2)$$

Setzt man in dieser Gleichung für *p* und *s* die Mittelwerthe aus obiger Tafel, nämlich

$$p = 1.2832$$

$$s = 2.9373$$

so erhält man, wenn sich zuerst *p* allein um 1 Milligramm ändert, das heisst wenn

$$\Delta p = \pm 0.001 \text{ wird, } \Delta A = \pm 0.0429.$$

Hätte sich *s* allein um 1 Milligramm geändert, wo also  $\Delta p = 0$  ist, so wäre

$$\Delta s = \pm 0.001 \text{ und daher } \Delta A = \mp 0.0187.$$

Hätte sich aber sowohl *p* als *s*, und zwar in demselben Sinne geändert, so wäre

$$\Delta p = \pm 0.001 \text{ und } \Delta s = \pm 0.001, \text{ also } \Delta A = \pm 0.0242;$$

hat aber diese Änderung im entgegengesetzten Sinne stattgefunden, so ist

$$\Delta p = \pm 0.001, \Delta s = \mp 0.001, \text{ also } \Delta A = \pm 0.0616.$$

Man sieht also, dass ein Fehler von 1 Milligramm im Gewichte des Phosphors das Äquivalent desselben um 0.0429 und zwar in demselben Sinne ändert. Ist hingegen die Bestimmung der Phosphorsäure um 1 Milligramm fehlerhaft, so ändert sich das Äquivalent dadurch nahe um 0.02 und zwar im entgegengesetzten Sinne. Fast den gleichen Einfluss auf die Grösse des Äquivalentes hat ein gleichzeitiger Fehler von 1 Milligramm in der Phosphor- und Phosphorsäure-Bestimmung, wenn er beide vergrössert oder verkleinert; ist aber das Entgegengesetzte der Fall, so ist die dadurch bedingte Änderung im Äquivalent bei weitem am grössten, nämlich 0.06 des Ganzen. Da aber, wie aus der Taf. II hervorgeht, die mittlere Differenz zwischen den gefundenen Äquivalenten nur 0.0477 beträgt, so sieht man, dass selbst im ungünstigsten

Falle die Fehler der Beobachtung nicht 1 Milligramm betragen haben, man gelangt aber auch zu der Überzeugung, dass das wahre Äquivalent des Phosphors = 31 oder für  $H = 12.5$ , 387.5 sei, denn selbst bei der ungünstigsten Combination der Fehler dürften diese zusammen nur nahe 1 Milligramm betragen, um den beim Mittel der sämtlichen Bestimmungen sich zeigenden Überschuss zu bedingen. Dass übrigens der gefundene Werth des Äquivalentes in 8 Fällen unter 10 um etwas grösser ist als 31, dürfte seinen Grund darin haben, dass ein freilich nur sehr geringer Theil Phosphor bei fast allen Versuchen der Verbrennung entgeht, indem jedesmal an der Stelle, wo der Phosphor lag, feine schwarzbraune Flecken und Linien zurückblieben, die nur bei sehr anhaltendem und starkem Erhitzen der Röhre, und selbst da noch meistens nur unvollkommen verschwanden. Es muss hierdurch die Menge der Phosphorsäure, also auch der Nenner des Bruches (1) zu klein und folglich das Äquivalent etwas zu gross ausfallen. Es erklärt sich diese Erscheinung wohl daraus, dass bei der, die Verbrennung des Phosphors begleitenden hohen Temperatur die Verbrennungsröhre immer etwas angegriffen wird, wobei ein sehr geringer Theil Phosphor von Phosphorsäuren bedeckt, der Einwirkung des Sauerstoffes entzogen wird. Nach dem Auswaschen ist auch in der That die Verbrennungsröhre jedesmal matt und die dunklen Flecken lassen sich selbst durch Reiben nur schwer entfernen.

#### Nachschrift <sup>1)</sup>.

Ein Jahr nachdem die vorliegende Abhandlung vollständig ausgearbeitet der kaiserl. Akademie übergeben und ein kurzer Auszug davon, der sämtliche numerische Resultate enthielt, in Bd. VI, S. 58, der Sitzungsberichte der mathematisch-naturwissenschaftlichen Classe veröffentlicht war, erschien in den *Comptes rendus* <sup>2)</sup> der Akademie zu Paris eine Note von Herrn Jacquelin, in welcher er, seinen Versuchen zufolge, für das Äquivalent des Phosphors die Zahl 29.83 feststellte. — Herr Jacquelin hatte offenbar von meiner Arbeit keine Kenntniss als er seine Versuche bekannt machte, was mich nicht bestimmt haben würde hier darauf zurückzukommen, wenn die Abweichung seiner Resultate von den meinen nicht eine gar so bedeutende wäre. Ich habe mich daher für verpflichtet gehalten, einige „Bemerkungen“ über diese Arbeit zu veröffentlichen <sup>3)</sup>, durch welche ich gezeigt zu haben glaube, dass die Bestimmungen des Herrn Jacquelin die Kriterien ihrer Unhaltbarkeit in sich selbst tragen. Indem ich in dieser Beziehung auf die oben angeführte Mittheilung verweise, will ich hier nur anführen, dass ich mich bis jetzt nicht veranlasst sehe, das Mindeste in der vorliegenden Abhandlung zurückzunehmen, dass dieselbe daher ganz unverändert abgedruckt wurde. Ich kenne auch jetzt noch keine Methode, das Äquivalent des Phosphors und noch vieler anderer Körper zu bestimmen, von der sicherere Resultate zu erwarten wären, als von der hier eingeschlagenen. Bei einer Wiederholung der ganzen mühsamen Arbeit, wozu indess keine Veranlassung vorhanden ist, würde sich vielleicht noch Manches verbessern lassen, allein ich glaube nicht, dass die Resultate eine Änderung der von mir angegebenen Zahl nothwendig machen würden.

<sup>1)</sup> Hinzugefügt am 19. Februar 1852.

<sup>2)</sup> Band XXXIII, Seite 693.

<sup>3)</sup> Sitzungsberichte der mathem.-naturw. Classe, Bd. VIII, S. 241, 1852.