

Tabelle 5.
Nitrierbedingungen, Nachbehandlung und Eigenschaften der untersuchten Nitrocellulosepräparate.

Versuchs-Nr.	Nitrierbedingungen	Nachbehandlung	% N	Stabilität bestimmt nach Bergmann-Junk
1	2 Vol. H_2SO_4 ¹⁾ , 1 Vol. HNO_3 ²⁾ , 16 h, 0—2°, Flotte 1 : 55; säurefrei gewaschen	4 h mit 50%iger CH_3COOH gekocht, mit H_2O gewaschen	13,5	instabil (nach 5 min explodiert)
2	2 Vol. H_2SO_4 ¹⁾ , 1 Vol. HNO_3 ²⁾ , 16 h, 0—2°, Flotte 1 : 55; säurefrei gewaschen	Präparat 1 5 h mit CH_3OH gekocht, mit H_2O gewaschen	13,3	vollkommen stabil (0,75 cm ³ NO)
3	15 Vol. HNO_3 ; 4 Vol. CH_3COOH , 1 Vol. Essigsäureanhydrid, 4 h, 0—2°, Flotte 1 : 55; säurefrei gewaschen	15 min mit H_2O gekocht	13,6	vollkommen stabil (0,74 cm ³ NO)
4		5 h mit Athanol-Aceton (4 : 1, Flottenverh. 1 : 50), bei Raumtemperatur geschüttelt, mit Athanol, dann mit H_2O gewaschen	13,47	vollkommen stabil (0,74 cm ³ NO)
5		nicht nachbehandelt	13,33	instabil (nach 5 min explodiert)
6		2 h mit dest. Wasser gekocht	13,3	instabil (nach 5 min explodiert)
7		4 h mit dest. Wasser gekocht	13,39	instabil (nach 5 min explodiert)
8		50 h mit dest. Wasser gekocht	13,25	instabil (nach 15 min Explosionsgefahr)
9		2 h mit 50%iger CH_3COOH bei Raumtemperatur	13,46	instabil (nach 5 min explodiert)
10		2 h mit 50%iger CH_3COOH gekocht	13,44	instabil (nach 15 min Explosionsgefahr)
11		4 h mit 50%iger CH_3COOH gekocht	13,47	instabil (nach 7—12 min Explosionsgefahr)
12	2 Vol. H_2SO_4 ¹⁾ , 1 Vol. HNO_3 ²⁾ , 16 h, 0—2°, Flotte 1 : 55; säurefrei gewaschen	50 h mit 50%iger CH_3COOH gekocht	13,67	vollkommen stabil (1,29 cm ³ NO)
13		2 h mit Methanol bei Raumtemperatur	13,52	instabil (13 cm ³ NO)
14		2 h mit Methanol gekocht	13,41	stabil (10,9 cm ³ NO)
15		8 h mit Methanol gekocht	13,55	vollkommen stabil (0,75 cm ³ NO)
16		2 h mit Gemisch aus 80% Methanol und 20% Aceton bei Raumtemperatur	13,24	instabil (nach 15 min Explosionsgefahr)
17		20 h mit Gemisch aus 80% Methanol und 20% Aceton bei Raumtemperatur	13,44	instabil (12,99 cm ³ NO)
11a		Vgl. S. 103 unter a)	13,5	vollkommen stabil (0,74 cm ³ NO)
11b		Vgl. S. 103 unter b)	13,5	vollkommen stabil (0,74 cm ³ NO)
11c		Vgl. S. 103 unter c)	13,5	instabil (nach 25 min Explosionsgefahr)
11d		Vgl. S. 103 unter d)	13,5	vollkommen stabil (1,12 cm ³ NO)
18	1 Vol. H_2SO_4 , 2 Vol. HNO_3 , 16 h, 0—2°, Flotte 1 : 55	nicht nachbehandelt		
19	1 Vol. H_2SO_4 , 3 Vol. HNO_3 , 16 h, 0—2°, Flotte 1 : 55	nicht nachbehandelt		

¹⁾ In allen Fällen $d_{15} = 1.8415$.

²⁾ In allen Fällen $d_{15} = 1.52$.

für die Präparate nur zwei typische Grenzkurven der Abhängigkeit der Brechungsbeeinflussung von der Zusammensetzung des Flüssigkeitsgemisches beobachtet (vgl. z. B. die beiden Kurven in Abb. 4a). Kurven, die in den Raum zwischen den beiden Grenzkurven fallen, verschieben sich in Abhängigkeit von der Beobachtungszeit in Richtung auf die Grenzkurve für die instabile Nitrocellulose zu, ohne diese zu überschreiten

(vgl. Abb. 4d und Abb. 6). Über die Bedeutung von Kurven, die in den Zwischenraum fallen, ohne eine zeitliche Veränderung zu zeigen, vgl. in der Fortsetzung.

Zusammenfassend ergibt sich, daß alle Operationen an Nitrocellulosefasern, die die Stabilität der Fasern erhöhen, die Brechungskurve in Richtung auf die typische untere Grenzkurve herabdrücken.

(Fortsetzung folgt.)

Die entdeckte Lavoisier-„Note“ vom 20. Oktober 1772.

Von Dr. MAX SPETER, Berlin.

(Eingeg. 26. September 1931.)

Wie ist Lavoisiers Gedankengebäude entstanden? Um diese für jeden Chemiker belangreiche Frage kritisch zu klären, unternahm ich es vor fünf Jahren, an dieser Stelle¹⁾ „Kritisches über die Entdeckung von Lavoisiers System“ der Fachwelt zu unterbreiten, worin ich u. a. zu dem Ergebnis kam, daß Lavoisier noch

vor seiner berühmten Note vom 1. November 1772, die stets als das Fanal für den Beginn seines Systems galt, eine andere Note bei der Akademie der Wissenschaften zu Paris, und zwar am 20. Oktober 1772, deponiert haben müsse. Ich stellte es damals der französischen Fachwelt als dankbare Aufgabe anheim, nach dem Verbleib dieser von mir positiv vermuteten früheren Note Lavoisiers

¹⁾ Ztschr. angew. Chem. 39, 578—582 [1926].

zu fahnden²⁾). Meine nicht nur auf diesem, sondern auch auf privatem Wege unternommenen Anregungen in dieser Richtung fanden jedoch nicht das geringste Echo. Es blieb mir darum nichts anderes übrig, als diese Nachforschungen selbst anzustellen. Dank der Förderung durch Herrn Geheimrat F. Haber, ferner der materiellen Beihilfe der Notgemeinschaft für die deutsche Wissenschaft und der anerkennenswert bereitwilligsten Auskunftserteilung durch die Ständigen Sekretäre der Akademie der Wissenschaften zu Paris, die Herren A. Lacroix und E. Picard — wofür allen auch an dieser Stelle meinen gebührenden Dank abzustatten mir eine angenehme Pflicht ist — war es mir vergönnt, jener „Note“ Lavoisiers habhaft zu werden. Sie befindet sich, aus dem Nachlasse Lavoisiers stammend, im Archiv der Pariser Akademie der Wissenschaften, als Nr. 1308 D des Lavoisier-Dossiers 1308 heute noch aufbewahrt. Sie umfaßt fünf Folioblätter. Da sie bisher sowohl von den Lavoisier-Biographen, wie Grimaux, Berthelot und Nachtretern, auch von Dumas, dem Herausgeber der Lavoisierschen „Oeuvres“, völlig übersehen worden und darum auch nirgends veröffentlicht oder sonstwie hervorgehoben ist³⁾), sei sie hier in wortgetreuer Übertragung und im Anhang dann in originaler Schreibweise nachfolgend wiedergegeben.

„Abhandlung über die Säure des Phosphors und über ihre Verbindungen mit verschiedenen salzartigen, erdigen und metallischen Substanzen.“

Setzt man Phosphor der freien Luft aus, so steigt dauernd eine Emanation oder ein bei Tag kaum wahrnehmbarer, in der Dunkelheit leuchtender Rauch auf. Dieser Dampf ist nichts anderes als ein kleiner Teil der Säure mit sehr viel Phlogiston vereinigt, und wenn man sich angelegen sein läßt, ihn vermittels einer Glocke aus Glas oder irgendeiner anderen Vorrichtung zu sammeln, so erkennt man ihn als einen flüchtigen sauren Geist des Phosphors.

Der Zutritt der freien Luft ist bei diesem Vorgang notwendig, weil der Dampf des Phosphors eine kleine Menge der Luft absorbiert, derart, daß bewiesen wird, daß die Luft auf natürliche Weise in die Zusammensetzung dieser Mischung eintritt, und die sich mit ihr vereinigt, und die sich dort fixiert auf dieselbe Weise, wie dies bei einer großen Anzahl der chemischen Verbindungen statthat.

Wenn man, anstatt den Phosphor an der freien Luft sich verzehren zu lassen, ihn trocken und ohne Wasser in ein verschlossenes Gefäß von großem Fassungsraum einbringt, schließlich wenn man dem Phosphor einen etwas höheren Wärmegrad als den des kochenden Wassers erteilt, entzündet er sich ruhig und gibt eine von starker Rauchentwicklung begleitete schöne weiße Flamme. Der Phosphor zerstetzt sich, das Phlogiston entweicht aus ihm, eine außerordentlich große Menge von Luft wird absorbiert und verbindet sich mit dem weißen Dampf. Wenn man den Dampf oder Rauch vermittels

²⁾ Vgl. hierzu auch in Bugges Buch der Großen Chemiker, Berlin, Bd. I [1929], S. 321, meinen Beitrag über Lavoisier (S. 304—333), und im Chem. Weekbl. 28 [1931], Nr. 5, S. 79—82 meinen Aufsatz: „Unerkannt-Unbekanntes über die Entstehung von Lavoisiers Verbrennungs-Theorie.“

³⁾ Oeuvres de Lavoisier, T. II, p. 104, oder die von der Witwe Lavoisiers herausgegebenen „Mémoires de Chemie“, T. II, 86, deuten diese „Note“ an (nach Erwähnung der Note vom 1. November 1772): „En rapprochant cette première notice de celle que j'avais déposée à l'Académie le 20 octobre précédent . . .“

einer Glocke od. dgl. auffängt, so erhält man eine Art weißes Sublimat, das nichts anderes ist als die Säure des Phosphors in einem Grade absoluter Konzentration, bei nahe wie das Eisöl des Vitriols. Diese Blumen oder dieses Sublimat zerfließen in wenigen Stunden und lediglich durch die Feuchtigkeit der Luft zu einer starken geruchlosen Säure von fast gleichem Aussehen wie das Vitriolöl.

Eine eigenümliche Erscheinung ist es, daß die Menge der bei diesem letzteren Versuch gewonnenen Säure des Phosphors an Gewicht viel mehr ausmacht als die Quantität des sie erzeugenden Phosphors selbst. Diese Vermehrung des Gewichts, deren genaue Proportionsermittlung nicht leicht ist, röhrt von der Verbindung der Luft her, die bei diesem Vorgang feste Form annimmt.

Bei der Verbrennung zersetzt sich der Phosphor nicht ganz, stets bleibt auf dem Boden des Schälchens ein kleiner Anteil zurück, der sich nicht mehr entzündet und von gelber Eisenockerfarbe ist. Diese geringe Menge ist nichts anderes als ein Phosphor, der einen Anteil seines brennbaren Prinzipes⁴⁾ verloren hat. Man vermag sie nicht anders in dem ursprünglichen Zustande zu erhalten, als daß man sie mit brennbaren Substanzen⁵⁾ destilliert.

Bei dieser Gelegenheit werde ich die Methode beschreiben, deren ich mich bedient habe, um eine große Menge der Säure des Phosphors zu erhalten. Diese Methode weist keine anderen Nachteile auf, als daß sie langwierig und langweilig ist. Im übrigen ist sie sicher, und die Zerstreuung der Säure ist fast Null.

Ich nahm eine große Schüssel von emaillierter Fayence, in deren Mitte ich ein kleines Achatschälchen setzte, und deckte die Schüssel mit einer sehr großen Glasglocke zu. Vorher hatte ich unter die Glocke ein bißchen destilliertes Wasser eingebracht, damit sich die Dämpfe leichter kondensieren sollten. Darauf legte ich ein kleines Stückchen Phosphor in das Achatschälchen und entzündete ihn vermittels einer im Kerzenlicht erhitzten Messerspitze. Dieser Phosphor gab beim Brennen einen sehr dichten weißen Dampf, der in der Glocke wallte. Er entwich jedoch nur sehr wenig nach außen aus dem Grunde, weil die infolge beträchtlicher Absorption von Luft bei diesem Vorgange als Ersatz im Verhältnis zur Glocke zutretende äußere Luft die Dämpfe, anstatt sie entweichen zu lassen, nach innen zurücktreibt.

Zur völligen Niederschlagung der Dämpfe war eine Stunde erforderlich, seit ich angefangen hatte, bei einigen Versuchen war es jedoch zum Schluß notwendig, die Glocke entweder mit destilliertem Wasser oder mit schwacher Säure nochmals anzufeuchten.

Bei jeder Verbrennung hinterblebt zum Schluß auf dem Boden des Schälchens eine kleine Menge Phosphor von gelblicher Ockerfarbe, wie ich oben erwähnt habe.

Die Art der Darstellung der Säure des Phosphors ist fast dieselbe, wie man sie anwendet, um Vitriol zu erhalten. Man beobachtet sowohl beim Schwefel wie beim Phosphor, daß man einen flüchtigen Geist erhält, wenn man sie nur wenig erwärmt und wenn sie nur gelinde brennen, während man im Gegenteil bei einer lebhaften Verbrennung eine konzentrierte Säure erhält.

Man kann ferner auf eine andere Weise eine große Menge von Phosphorsäure gewinnen, wenn man einen großen Ballon von Marmor nimmt, den man offenläßt, ein kleines Stückchen Phosphor einwirft, dann mit einer Kerzenflamme die unmittelbar dem Phosphor anliegende Stelle des Ballons erhitzt, worauf sich jener entzündet

⁴⁾ Bedeutet so viel wie Phlogiston.

⁵⁾ Das heißt: phlogistonhaltige Stoffen.

und einen weißen Dampf entwickelt, der sich an der Innenwandung des Ballons absetzt. Bei diesem Versuch muß man nur sehr wenig Phosphor anwenden, in Anbetracht dessen, daß man die Säure nur im Verhältnis zu der in der Vase enthaltenen Luftmenge erhalten kann. Wenn mehr Phosphor vorhanden ist, als die Luft zersetzen kann, verflüchtigt er sich, ohne zu brennen.

Man könnte versucht sein, im ersten Augenblick zu glauben, daß die äußere Luft in dem Maße in den Ballon eintreten muß, wie sie von dem Dampf der Säure absorbiert wird, und daß sie so die Verbrennung des Phosphors unterhält; aber es verläuft anders. Die Dämpfe, die sich im Ballon bilden, spielen die Rolle der Luft, sie füllen den Raum darin aus und behindern den Zutritt der außerhalb des Ballons befindlichen.“

„Am 20. Oktober 1772 wurde mir diese Schrift von fünf Seiten durch Herrn Lavoisier zwecks Paraphierung überreicht, was ich getan habe, und ich habe sie ihm sogleich zurückgegeben. Paris, Tag und Jahr wie oben.
Defouchy.“

Soweit die Auslassungen Lavoisiers bzw. die paraphierende Bescheinigung des Ständigen Akademie-Secretärs Defouchy. Aus letzterer geht hervor, daß Lavoisier sich sein Mémoire nur paraphieren ließ, ohne es zugleich bei der Akademie zu deponieren⁹), wie er fälschlich später (1792) angab¹⁰). Auch handelt es sich nicht um eine „Note“, sondern um ein regelrechtes Mémoire. Dieses Mémoire wurde aber, wie man aus den Korrekturen im Manuskript ersehen kann, etwas eilig abgefaßt. Die Eile manifestiert sich auch in den beiden widerspruchsvollen Angaben über die Menge der vom Phosphor beim Brennen im verschlossenen Raum absorbierten Luft, indem er zuerst (im zweiten Absatz) in diesem Belange von einer kleinen, dann (im folgenden, dritten, Absatz) dagegen von einer außerordentlich großen Menge Luft spricht. Daß diese Abhandlung überhaupt nur ein Torso geblieben ist, geht schon aus dem Umstände hervor, daß die im Titel verheißenen Mitteilungen über die Verbindungen der Phosphorsäure mit verschiedenen salzartigen, erdigen und metallischen Substanzen gänzlich fehlen und in den Ausführungen selbst nicht einmal angedeutet sind. Aus diesem Mémoire erhellt auch deutlich, wie lückenhaft-verworren die Kenntnisse Lavoisiers auf diesem Gebiete, im Oktober 1772, noch waren, denn er glaubte¹¹), daß der Phosphor beim gelinden Verbrennen eine dem Schwefeldioxyd analoge, flüchtige Verbindung bilde. Gemäß einer Laboratoriumsjournalnotiz vom 10. September 1772 wußte er ja allem Anschein nach, kurz vorher, damals überhaupt noch nicht, ob der Phosphor beim Brennen Luft absorbiert¹²). Und daß Lavoisier damals noch Phlogistiker von reinstem Wasser war, erhellt auch aus diesem Mémoire ohne weiteres.

Dieses Mémoire vom 20. Oktober 1772 wollte, der Form und dem Ton der Darlegungen nach zu schließen, nicht etwa neue Tatsachenbeobachtungen oder eine neue Theorie in ihrer Priorität beanspruchen. Dem standen auch allgemein bekannte, einschlägige Vorveröffentlichungen anderer entgegen, so u. a. von Gottfried

⁹) Daß Lavoisier dieses Mémoire gleich nach der Paraphierung zurückhalten hatte, steht in der Paraphierungs-klausel Defouchys selbst, und dieses Dokument geriet zudem erst aus dem Nachlaß Lavoisiers in das Archiv der Akademie der Wissenschaften in Paris.

¹⁰) Drittvorletzter Absatz seiner Mémoire.

¹¹) Berthelot, La Révolution Chimique Lavoisier, Paris 1890, S. 221/22.

Hanck(e)witz¹³), Andr. Sig. Marggraf¹⁴) und Guyton de Morveau über die Gewichtsvermehrung der bei der Phosphorverbrennung entstehenden Säure bzw. solche von Stephan Hales über die Absorption von Luft bei Verbrennungsprozessen und des Festwerdens der sonst elastisch-flüssigen Luft hierbei, von Hales, den Lavoisier selbst zwei Jahre früher (1770) in seiner berühmten Arbeit über die Nichtverwandelbarkeit von Wasser in diesem Belange zitierte¹⁵). Im Grunde genommen hatte Lavoisier in diesem Mémoire in der selben fatalen Weise bereits bekannte Resultate anderer aufgefrischt vorgelegt, wie es ihm vier Jahre zurück (1768) mit seiner Abhandlung über die Natur des Gipses ergangen war, in der er bereits solche, 1750 von A. S. Marggraf in Berlin, und 1762 von de Montigny in Paris publizierte Befunde im Endeffekt nur wiederholt hatte¹⁶).

Aus diesem Lavoisier-schen Paraphierungs-Mémoire¹⁷) vom 20. Oktober 1772 erwuchs nun jene berühmte Lavoisier-sche Depositums-Note vom 1. November 1772, die in wenigen Worten¹⁸) u. a. besagt: „Es ist etwa 8 Tage her, daß ich entdeckt habe, daß der Schwefel, beim Verbrennen, weit davon entfernt, an seinem Gewicht zu verlieren, im Gegenteil daran zunimmt dasselbe gilt für den Phosphor: diese Zunahme des Gewichtes röhrt von einer erstaunlichen

¹³) Philosophical Transactions, London 1733/34, S. 58.

¹⁴) Miscellanea Berolinensia, Tomus 6, S. 54—63 [1740], oder: Marggrafs Chymische Schriften, Berlin, 1. Theil, S. 42—56. Vgl. auch meinen Beitrag über Lavoisier, in Bugge²), Bd. I, S. 232.

¹⁵) In den Mémoires de la Académie des Sciences, Paris, Ann. 1770, S. 73 ff., oder in den „Oeuvres de Lavoisier“, T. II [1862], S. 7, wo er u. a. ausführt: „aus den Versuchen des Herrn Hales und sehr vielen anderen, die hierüber angestellt sind, folgt, daß die Luft in zweierlei Art in der Natur vorhanden ist: bald zeigt sie sich nämlich in der Form eines sehr verdünnten (rare), ausdehnbaren elastischen Fluidums, wie die, die wir atmen; bald wird sie an Stoffe gebunden, geht daselbst eine innige Verbindung ein und verliert alsdann alle ihre vorigen Eigenschaften; in diesem Zustande ist die Luft kein Fluidum mehr, sondern vertritt die Stelle eines festen Körpers und gewinnt ihre vorige flüssige Beschaffenheit nur durch die Zerstörung der Körper wieder, in deren Zusammensetzung sie einging.“

¹⁶) Vgl. hierzu S. 603 meines Beitrages über Lavoisier, in Bugges Buch¹), Bd. I.

¹⁷) Anscheinend ist dieses Paraphierungs-Mémoire von Lavoisier gemeint, in der Bemerkung im Oktober-Heft (der Oktav-Ausgabe) von Roziers Observations sur la physique etc. von 1772, wo es (S. 200) in einer auf die Black sche latente Wärme bezüglichen „Experience Sur le Passage de l'Eau en Glace“ von Lavoisier heißt: „Je crois être en état de rendre une raison satisfaisante de ce phénomène; mais comme l'explication que j'en donnerois tient à un système sur les élémens, que je serai bientôt en état de faire paroître, & qui est déjà paraphé par M. de Fouchy, je remets à en entretenir l'Académie dans un autre tems.“ Die Wahrscheinlichkeit spricht dafür, daß in diesen quasi annonzierenden Worten es sich um das hier in Rede stehende Paraphierungs-Mémoire vom 20. Oktober 1772 handelt, da es von Lavoisier in der Vorrede der zu seinen 1774 erschienenen „Opuscules physiques et chimiques“ (2. Aufl. posthum 1801 — An. IX) aufgestellten Liste seiner zum Teil vom Secretär Defouchy paraphierten Abhandlungen nicht zu finden ist.

¹⁸) Das Lavoisier-sche Depositum vom 1. November 1772 enthielt nur diese kurze Note, nichts weiter. Wenn die jüngst erschienene (englische) Lavoisier-Biographie von J. A. Cochran (London, Constable & Co., Ltd., 1931) Lavoisier zum genannten Datum außer dieser Note noch ein versiegeltes Paket mit Versuchsresultaten (a sealed packet which contained a summary of the experiments up to date, and a memorandum) deponieren läßt (l. c. S. 51), so ist das ein Irrtum.

Menge Luft her, die während der Verbrennung fest wird und sich mit den Dämpfen verbindet.“ In ihrem zweiten Teile geht dann aber diese Lavoisier sche Deposits-Note über den Status der Paraphierungs-Mémoire hinaus, indem sie die Analogie dieses Verbrennungsvorganges mit der Verbrennungskalzination der Metalle betont und die beträchtliche Entbindung von Luft beim Reduzieren von Metallkalken (Oxyden) als neue Beobachtung hinstellt¹⁵⁾. Letztere ist aber ausdrücklich von Hales übernommen worden¹⁶⁾. Es handelt sich also in beiden Fällen auf der ganzen Linie letztern um nichts, was die Sicherung einer Priorität für gebeten erscheinen ließe. Und doch sollte dies der Ausgangspunkt der Reformation für die Chemie werden, weil Lavoisier diesen Fragenkomplex in der Folge mit Präzision und Beharrlichkeit weiter bearbeitete.

Warum und wem gegenüber diese Prioritätssicherungen Lavoisiers? Er selbst gab in seinem, vermutlich 1792 verfaßten, nach seinem Tode von seiner Witwe veröffentlichten historischen Rückblick auf seine epochalen Arbeiten¹⁷⁾ über Metallverkalkung an, daß er sich gegenüber den englischen Gelehrten (Priestley!) das Eigentum an seiner Entdeckung sichern wollte. Verschiedene Indizien wiesen wiederum auf eine Art Themenbesitzergreifung gegenüber dem Pariser Apotheker-Chemiker Mitouart und dem Dijoner Advokaten-Chemiker Guyton de Morveau hin. Meine in diesem Sinne geäußerten Vermutungen¹⁸⁾) erforderten nun z. T. Ergänzung durch in der Zwischenzeit ermittelte bzw. bekanntgewordene neue Daten und Erkenntnisse über jene Autoren. Hierüber und über einiges andere zu und über Lavoisier ist in dem kürzlich veröffentlichten Aufsatz „Lavoisieriana“ Näheres zu finden¹⁹⁾.

Auhang.

„Mémoire sur l'acide du Phosphore et sur des combinaisons avec différentes substances salines, terreuses et métalliques.

Si l'on expose du phosphore à l'air libre il s'en eleve continuellement une emanation ou fumée peu sensible pendant le jour lumineuse dans l'obscurité. Cette vapeur n'est autre chose qu'une petite portion d'acide unie à beaucoup de phlogistique et si l'on parvient à la rassembler par le moyen d'une cloche de verre ou par un autre appareil quelconque on la reconnaîtra pour un esprit volatil acide de phosphore.

Le contact de l'air libre est nécessaire pour cette opération parce que la vapeur du phosphore en se convertissant en esprit volatil acide de phosphore, absorbe une petite portion d'air de sorte qu'il est prouvé que l'air entre naturellement dans la composition de ce mixte qu'il y combine et qu'il y fixe de la même manière qu'il arrive dans un grand nombre de combinaisons chimiques.

Si au lieu de laisser le phosphore se consommer à l'air libre on le met à sec et sans eau dans un vaisseau ferme de grande capacité (Blatt 2) Enfin Si on communique au phosphore un degré de chaleur un peu supérieur à l'eau bouillante il s'enflamme tranquillement en donnant une belle flamme blanche accompagnée d'une fumée apaisse le phosphore se décom-

¹⁵⁾ Vgl. die Übersetzung dieser Deposits-Note in dieser Ztschr.¹⁾, S. 578.

¹⁶⁾ In der Note selbst ist der (quasi Gasexperiment-) „Apparat von Hales“ angeführt, und im 3. Kapitel vom ersten Teil seiner 1774 herausgegebenen „Opuscules“ behandelt Lavoisier die Hales'schen Versuche mit Luftentbindung beim Erhitzen usw. ausführlich, wobei er sie sogar tabellarisch umrechnet und zusammenfaßt.

¹⁷⁾ „Détails historiques sur la cause de l'augmentation de poids qu'acquièrent les substances métalliques, lorsqu'on les chauffe pendant leur exposition à l'air“, in den posthumen „Mémoires de Lavoisier“, T. II [1806], p. 78 ff. oder in den „Oeuvres de Lavoisier“, T. II [1862], S. 99—104, speziell S. 102/103. Siehe auch diese Ztschr.¹⁾, S. 579, Fußnote 6.

¹⁸⁾ Chem.-Ztg. 55, 104 [1931].

pose le phlogistique labandonne une quantité extrêmement considérable d'air est absorbée et se combine avec le vapeur blanche. Si l'on rassemble la vapeur ou fumée par le moyen d'un cloche ou autrement on obtient une espèce de sublimé blanc qui n'est autre chose que l'acide du phosphore dans un degré de concentration absolue et tel a peu près que l'huile glaciale de vitriol. Ce fleurs ou sublimé se résolvent en quelques heures et par la seule humidité de l'air en un acide très puissant sans odeur et que présent a peu près la même apparence que l'huile de vitriol (Blatt 3).

un phénomène singulier est que la quantité d'acide retirée du phosphore par cette dernière opération est considérablement plus grande que la quantité de phosphore même qui l'a produite. Cette augmentation de poids dont il n'est pas aisément de constater au juste la proportion parvient de la combinaison de l'air qui se fixe dans cette opération.

La totalité du phosphore ne se décompose pas par la combustion il en reste toujours une petite portion au fond de la capsule qui ne s'enflamme plus elle est de couleur jaune rouille de fer. cette petite portion n'est autre chose qu'un phosphore qui a perdu une partie de son principe inflammable⁴⁾ il ne sagit pour obtenir dans son premier état que de le distiller avec des grandes matières inflammables⁵⁾.

Je décrirai à cette occasion la méthode dont j'en suis servi pour obtenir une grande quantité d'acide du phosphore cette méthode n'a d'autre inconvénient que d'être longue et ennuyeuse. Du reste elle est sûre et la dissipation de l'acide est presque nulle.

J'ai pris une grande plaque de faïence émaillée au milieu duquel j'ai placé une petite capsule dagaté et l'y recouvert le plat avec une très grande cloche de verre. J'avais préalablement (Blatt 4) introduit dans la cloche un peu d'eau distillée de façon que les vapeurs se condensassent avec plus de facilité. J'ai ensuite mis un petit morceau de phosphore dans la capsule dagaté et l'ai mis en flamme avec la pointe d'un couteau chauffé à la flamme d'une bougie. Ce phosphore en brûlant donnait une vapeur blanche très épaisse qui circulait dans la cloche. Mais il n'en sortait que très peu au dehors par la raison qu'une quantité assez considérable d'air était absorbée dans cette opération l'air extérieur qui entre à mesure dans la cloche pour le remplacer fait refluer les vapeurs en dedans au lieu de les faire sortir.

Il fallait environ une heure pour fixer la totalité des vapeurs après quoi je recommençais mais il était nécessaire au bout de quelques expériences de remettre la cloche ou d'eau distillée ou d'acide faible.

à la fin de chaque combustion il reste au fond de la capsule une petite portion de phosphore de couleur jaune rouille de fer telle qu'on l'a décrite plus haut.

Cette manière d'obtenir l'acide du phosphore est la même à peu près que celle qu'on emploie pour faire l'huile de vitriol on observe pour le soufre comme pour le phosphore que si l'on chauffe peu et que si l'on brûle lentement on obtient un esprit volatil tandis qu'on contraire pour une combustion plus vive on obtient un acide concentré.

(Blatt 5) on peut encore obtenir d'une autre façon une assez grande quantité d'acide phosphorique on prend un grand ballon de marbre qu'on laisse debout on y jette un petit morceau de phosphore puis on fait chauffer à la flamme d'une bougie l'endroit du ballon qui touche immédiatement au phosphore il s'enflamme donne une vapeur blanche qui s'attache aux parois intérieures du vase. il faut employer très peu de phosphore dans cette expérience attendu qu'on ne peut obtenir de l'acide qu'en proportion de la quantité d'air que contient le vase. Il y a plus de phosphore que l'air n'en peut décomposer il se sublimé sans brûler.

on serait tenté de croire au premier coup d'œil que l'air extérieur doit rentrer dans le ballon amenant l'air qui est absorbé par le vapeur de l'acide et entretient ainsi la combustion du phosphore mais il en arrive autrement les vapeurs qui se forment dans le ballon font l'office d'air elles en remplissent la capacité et empêchent l'accès de celui qui est extérieur au ballon.

„Le 20 Octobre 1772 Le présent écrit Contenant Cinquante pages m'a été présenté par M. Lavoisier pour être paraphé ce que J'ay fait le 15 ay rendu à Instant à Paris Les Jours et an que dessus

Defouchy.
[A. 175.]