

## Zweite Unterabtheilung.

## Berechnung der Analysen.

Ebenso wie bei der praktischen Ausführung der Analyse Kenntnisse in der allgemeinen Chemie vorausgesetzt wurden, so setzen wir hier das Verständniss der allgemeinen stöchiometrischen Gesetze einerseits, sowie die Kenntniss der einfachsten Rechnungsarten andererseits voraus. — Es ist ein grosser Irrthum, wenn man glaubt, um chemische Berechnungen ausführen zu können, müsse man ein guter Mathematiker sein. Man mag die Versicherung hinnehmen, dass man mit klarer Ueberlegung, mit Kenntniss der Decimalbrüche und der einfachen Gleichungen alle gewöhnlicheren Berechnungen auszuführen im Stande ist. — Ich sage dies nicht etwa, um junge Chemiker und Pharmaceuten von dem höchst wichtigen Studium der Mathematik abzuhalten, sondern nur in der Absicht, Solchen, welche nicht Gelegenheit hatten, tiefer in diese Wissenschaft einzudringen, die Scheu zu benehmen, welche sie, wie mich die Erfahrung lehrte, häufig vor chemischen Berechnungen hegen. — Ich habe aus diesem Grunde alle im Folgenden anzustellenden Berechnungen auf möglichst verständliche Art und ohne Logarithmen ausgeführt.

I. Berechnung des gesuchten Bestandtheils aus der gefundenen Verbindung, und Darstellung des Gefundenen in Procenten.

## §. 196.

Wie sich aus den in der „Ausführung der Analyse“ beschriebenen Bestimmungs- und Trennungsmethoden ergibt, werden die Körper, deren Gewicht man bestimmen will, zuweilen als solche, meistens aber in Ver-

bindungen von bekannter Zusammensetzung abgeschieden. — In der Regel pflegt man die Resultate auf 100 Thle. Substanz zu berechnen, weil man dadurch eine deutlichere Uebersicht über dieselben erhält. Wurden die Bestandtheile unverbunden abgeschieden, so kann dies geradezu geschehen; hat man sie aber in einer Verbindung abgeschieden, so muss man aus dieser erst den gesuchten Bestandtheil berechnen.

1. Berechnung der Resultate auf Gewichtsprocente, wenn die gesuchte Substanz als solche abgeschieden wurde.

a. *Bei festen Körpern, Flüssigkeiten oder Gasen, die durch Wägung bestimmt werden.*

## §. 197.

Bei diesen ist die Berechnung so einfach, dass ich sie nur der Vollständigkeit wegen durch ein Beispiel erläutere.

Man hat Quecksilberchlorür analysirt und das Quecksilber als Metall abgeschieden (§. 118. 1.) — 2,945 Grm. Quecksilberchlorür gaben 2,499 Grm. Quecksilber:

$$\begin{aligned} 2,945 : 2,499 &= 100 : x \\ x &= 84,85 \end{aligned}$$

d. h. nach unserer Analyse enthalten 100 Thle. Quecksilberchlorür 84,85 Thle. Quecksilber und demnach 15,15 Chlor.

Da man bereits weiss, dass das Quecksilberchlorür aus 2 Aeq. Quecksilber und 1 Aeq. Chlor zusammengesetzt ist, und die Aequivalentzahlen beider Elemente bekannt sind, so kann man hieraus die wahre procentische Zusammensetzung berechnen. — Analysirt man nun Substanzen von bekannter Zusammensetzung zur Uebung, so pflegt man, um die Genauigkeit der Analyse mit Leichtigkeit überschauen zu können, das gefundene und berechnete Resultat neben einander zu stellen, z. B.:

	gefunden		berechnet (vergl. §. 84. b.)
Quecksilber . . .	84,85	. . .	84,94
Chlor . . .	15,15	. . .	15,06
	100,00.		100,00.

b. *Bei Gasen, die gemessen wurden.*

## §. 198.

Hat man ein Gas durch Messung bestimmt, so muss man, ehe man es auf Gewichtsprocente berechnen kann, wissen, welcher Gewichtsmenge das gefundene Volumen entspricht. Da man nun durch genaue Versuche ermittelt hat, wieviel bestimmte Volumina eines Gases wiegen, so ist auch diese Rechnung eine einfache Regel-de-Tri-Aufgabe, sofern man

Gelegenheit hat, das Gas unter denselben Umständen zu messen, auf welche sich das durch frühere Versuche gefundene Verhältniss des Volums zum Gewicht bezieht. — Die Umstände aber, welche hier in Betracht kommen, sind:

Temperatur und Luftdruck.

Ausserdem kann noch die

Spannung des Wasserdampfes

in Betracht kommen, sofern man sich des Wassers als Sperrflüssigkeit bedient hat oder überhaupt das Gas feucht gemessen wurde.

In der am Ende des Buches befindlichen Tabelle Nr. 5. nun, in welcher angegeben ist, wieviel Grämm je 1 Liter der dort genannten Gase wiegt, ist eine Temperatur von 0° und ein Luftdruck von 0,76 Meter Quecksilber angenommen. Wir müssen demnach vor Allem sehen, wie man bei anderen Temperaturgraden und anderem Barometerstande gemessene Gasvolumina auf 0° und 0,76 Barometerstand zurückführt.

α. Reduction eines Gasvolums von beliebiger Temperatur auf 0° oder eine beliebige andere Temperatur zwischen 0° und 100° C.

Man nahm früher, wie bekannt, in Bezug auf die Ausdehnung der Gase folgende Sätze allgemein an:

- 1) Alle Gase dehnen sich zwischen gleichen Temperaturgrenzen gleichviel aus.
- 2) Die Ausdehnung eines und desselben Gases zwischen denselben Temperaturgrenzen ist unabhängig von seiner anfänglichen Dichtigkeit.

Wenngleich nun die Richtigkeit dieser Annahmen durch die genauen Untersuchungen von Magnus und von Regnault nicht völlig bestätigt wurde, so kann man sich bei Temperaturreduction derjenigen Gase, welche bei Analysen am häufigsten gemessen werden, doch immer noch getrost an die alten Sätze halten, indem gerade für diese Gase die Ausdehnungscoefficienten kaum von einander abweichen und indem die Gase niemals unter bedeutend verschiedenem Drucke gemessen werden.

Als den der Wahrheit am nächsten kommenden Ausdehnungscoefficienten der Gase, d. h. als die Grösse, um welche sich Gase ausdehnen, wenn sie vom Gefrierpunkte bis zum Siedepunkte des Wassers erhitzt werden, haben wir nach den eben genannten Untersuchungen

0,3665

anzunehmen. Demnach dehnen sich die Gase für jeden Grad des Celsius'schen Thermometers um  $\frac{0,3665}{100}$ , d. i. um 0,003665 aus.

Fragen wir somit, wieviel Raum nimmt ein Cubikmeter Gas von 0° bei 10° C. ein, so finden wir

$$1 \times (1 + 10 \times 0,003665), \text{ d. i. } = 1,03665.$$

Fragt man, wieviel 100 CC. von 0° bei 10° C., so findet man

$$100 \times (1 + 10 \times 0,003665), \text{ d. i.}$$

$$100 \times 1,03665, \text{ d. i.} = 103,66500.$$

Fragt man, wieviel 1 CC. von 10° C. bei 0°, so findet man

$$\frac{1}{(1 + 10 \times 0,003665)}, \text{ d. i.} = 0,965.$$

Wieviel sind 103,665 CC. von 10° C. bei 0°?

$$\frac{103,665}{1 + (10 \times 0,003665)} = 100.$$

Fasst man die Berechnungsweisen allgemein, so lassen sie sich also ausdrücken.

Will man ein Gasvolum von einer niedrigeren Temperatur auf eine höhere berechnen, so sucht man zuerst, indem man zu 1 das durch Multiplication der Gradeunterschiede mit 0,003665 erhaltene Product addirt, die Ausdehnung für die Volumeinheit, und multiplicirt alsdann die so gewonnene Zahl mit der gegebenen Menge der Volumeinheiten. Reducirt man umgekehrt ein Gasvolum von höherer Temperatur auf ein solches von geringerer, so hat man die Menge der Volumeinheiten durch oben genannte Zahl zu dividiren; denn (man kann es sich so denken) durch Multiplication mit derselben kam sie ja auf die Grösse, in der sie uns erscheint.

β. Reduction eines Gasvolums von gewisser Dichtigkeit auf einen Barometerstand von 0,76 Meter oder einen beliebigen anderen.

Nach dem Mariotte'schen Gesetze sind die Volumina der Gase umgekehrt proportional dem Drucke, unter dem sie sich befinden. Ein Gas nimmt demnach einen um so grösseren Raum ein, je geringer der Druck ist, der auf ihm lastet, und einen um so geringeren, je grösser dieser ist.

Gesetzt also, ein Gas nehme bei einem Druck von 1 Atmosphäre 10 CC. ein, so wird es bei einem solchen von 10 Atmosphären 1 CC. und bei einem von  $\frac{1}{10}$  Atmosphäre 100 CC. einnehmen.

Nichts kann daher einfacher sein, als die Reduction eines Gases von gegebener Spannung auf den Normalbarometerstand (= 760 Millimeter Quecksilber) oder einen beliebigen anderen, z. B. den bei Gasanalysen öfters angewandten von 1000 Millimetern.

Nehmen wir an, ein Gas nehme bei einem Barometerstande von 780 Millimeter 100 CC. ein, wieviel wird es bei 760 einnehmen? Jedenfalls mehr, und zwar

$$760 : 780 = 100 : x$$

$$x = 102,63.$$

Wieviel betragen 100 CC. Gas, bei 750 Millimeter Quecksilberdruck gemessen, bei 760 Millimeter? Jedenfalls weniger; und zwar

$$760 : 750 = 100 : x$$

$$x = 98,68.$$

Wieviel sind 150 CC. Gas bei 760 Mm. gemessen, reducirt auf einen Druck von 1000 Mm.:

$$1000 : 760 = 150 : x$$

$$x = 114.$$

γ. Berechnung eines mit Wasserdampf gesättigten Gases auf sein Volum in trockenem Zustande.

Es ist bekannt, dass das Wasser bei jeder Temperatur ein Bestreben hat, sich in Gas zu verwandeln. Die Grösse dieses Bestrebens (die Spannung des Wasserdampfes), welche einzig und allein von der Temperatur, nicht aber davon, ob das Wasser sich im leeren Raum oder aber in irgend einer Gasatmosphäre befindet, abhängig ist, pflegt man auszudrücken, indem man die Höhe der Quecksilbersäule angibt, welche dieser Spannung das Gleichgewicht hält. Die folgende Tabelle gibt die Grösse der Spannung für die Temperaturgrade an, welche bei Analysen vorzukommen pflegen (vergl. Magnus, Poggend. Annal. Bd. 61. S. 247).

Temperatur in Graden C.	Spannkraft in Millimetern.	Temperatur in Graden C.	Spannkraft in Millimetern.
0	4,525	21	18,505
1	4,867	22	19,675
2	5,231	23	20,909
3	5,619	24	22,211
4	6,032	25	23,582
5	6,471	26	25,026
6	6,939	27	26,547
7	7,436	28	28,148
8	7,964	29	29,832
9	8,525	30	31,602
10	9,126	31	33,464
11	9,751	32	35,419
12	10,421	33	37,473
13	11,130	34	39,630
14	11,882	35	41,893
15	12,677	36	44,268
16	13,519	37	46,758
17	14,409	38	49,368
18	15,351	39	52,103
19	16,345	40	54,969
20	17,396		

Hat man demnach ein Gas über Wasser abgesperrt, so ist unter sonst gleichen Umständen sein Volum immer grösser, als wenn es durch Quecksilber abgesperrt wäre, indem eine der Temperatur des Wassers entsprechende Menge Wasserdampf sich dem Gase beimischt, und indem dessen Spannung einem Theile der das Gas zusammendrückenden Luftsäule das Gleichgewicht hält, so dass diese nicht ganz zur Wirkung kommen kann. Will man daher den wahren Druck kennen lernen, unter dem sich das Gas befindet, so muss man von dem scheinbaren den durch die Tension des Wasserdampfes in seiner Wirkung aufgehobenen Theil abziehen.

Gesetzt, wir hätten bei 759 Mm. Barometerstand und einer Temperatur des Sperrwassers von  $15^{\circ}$  C. 100 CC. Gas gemessen; welches Volum würde es im trockenen Zustande bei normalem Barometerstande einnehmen?

Die Spannung des Wasserdampfes ist nach der Tabelle bei  $15^{\circ}$  C. = 12,677, also befindet sich das Gas nicht unter dem scheinbaren Drucke von 759 Mm., sondern unter dem wirklichen von  $759 - 12,677$ , d. i. von 746,323 Mm.

Nunmehr ist unsere Rechnung auf die in  $\beta$ . betrachtete zurückgeführt und wir sagen:

$$\begin{aligned} 760 : 746,323 &= 100 : x \\ x &= 98,20. \end{aligned}$$

Hat man nun durch die in  $\alpha$ . und  $\beta$ . und respective  $\gamma$ . betrachteten Rechnungen das auf Gewichtsprocente zu berechnende Gas in die Verhältnisse gebracht, auf welche sich die Angaben der Tabelle 5. beziehen, so braucht man nur statt des Volums das Gewicht zu setzen, um alsdann durch einfache Regel-de-Tri-Ansätze sein Ziel zu erreichen.

Wie viel Gewichtsprocente Stickstoff sind in einer analysirten Substanz, wenn 0,5 Grm. 30 CC. trockenes Stickstoffgas bei  $0^{\circ}$  und 760 Mm. geliefert haben?

In der Tabelle finden wir, dass 1 Liter (1000 CC.) Stickgas von  $0^{\circ}$  und 760 Mm. 1,25456 Grm. wiegt; wir setzen daher an:

$$\begin{aligned} 1000 : 1,25456 &= 30 : x \\ x &= 0,0376, \end{aligned}$$

und ferner:

$$\begin{aligned} 0,5 : 0,0376 &= 100 : x \\ x &= 7,52, \end{aligned}$$

demnach sind in der untersuchten Substanz 7,52 Gewichtsprocente Stickstoff enthalten.

2. Berechnung der Resultate auf Gewichtsprocente, wenn die gesuchte Substanz in einer Verbindung abgeschieden wurde, oder wenn eine Verbindung aus einem ihrer Bestandtheile bestimmt werden soll.

## §. 199.

Hat man eine zu bestimmende Substanz nicht als solche, sondern in einer anderen Form gewogen oder gemessen, z. B. Kohlensäure als kohlen-sauren Kalk, — Schwefel als schwefelsauren Baryt, — Ammoniak als Stickstoff, — Chlor durch titrirte Jodlösung etc., so muss man, um die Rechnung auf die in 1. betrachtete zurückzuführen, die Quantität des gesuchten Körpers aus der Menge des Gefundenen berechnen.

Um diesen Zweck zu erreichen, kann man entweder einen Regel-de-Tri-Ansatz machen, oder man kann sich abgekürzter Methoden bedienen.

Wir haben Wasserstoff als Wasser gewogen und 1,000 Grm. erhalten; wie viel Wasserstoff ist darin?

Ein Aequivalent Wasser besteht aus:

$$\begin{array}{r} 1 \text{ Gewichtstheil Wasserstoff,} \\ 8 \text{ Gewichtstheilen Sauerstoff,} \\ \hline 9 \text{ Gewichtstheile Wasser.} \end{array}$$

Wir setzen demnach an:

$$\begin{array}{l} 9 : 1 = 1,000 : x \\ x = 0,11111 \dots \end{array}$$

Aus dem eben betrachteten Ansatz ergibt sich folgende Gleichung:

$$\frac{1}{9} \times 1,000 = x$$

$$\text{d. i. } 0,11111 \dots \times 1,000 = x$$

oder allgemein ausgedrückt:

$$\text{Wasser} \times 0,11111 \dots = \text{Wasserstoff.}$$

Beispiel.

517 Wasser, wieviel Wasserstoff?

$$517 \times 0,11111 = 57,444.$$

Aus dem oben betrachteten Ansatz ergibt sich ferner folgende Gleichung:

$$\begin{array}{l} \frac{9}{1} = \frac{1,000}{x} \\ \text{also } 9 = \frac{1,000}{x} \\ \text{also } x = \frac{1,000}{9} \end{array}$$

oder allgemein ausgedrückt:

Wasser dividirt durch 9 = Wasserstoff.

Beispiel.

517 Wasser, wieviel Wasserstoff?

$$\frac{517}{9} = 57,444.$$

Auf diese Art kann man für eine jede Verbindung constante Zahlen finden, mit denen sie multiplicirt oder dividirt werden muss, damit man den gesuchten Bestandtheil findet (vergl. Tab. 3.).

So ergibt sich z. B. der Stickstoff aus dem Platinsalmiak, wenn man denselben durch 15,96 dividirt, oder mit 0,06269 multiplicirt, so der Kohlenstoff aus der Kohlensäure, wenn man dieselbe mit 0,2727 . . . multiplicirt, oder durch 3,666 . . . dividirt.

Diese Zahlen sind schon bei Weitem nicht so einfach und bequem als die, welche wir beim Wasserstoff fanden; sie lassen sich deshalb nicht so gut auswendig behalten. Daher merkt man sich z. B. bei der Kohlensäure besser einen anderen allgemeinen Ausdruck, nämlich den:

$$\frac{\text{Kohlensäure} \times 3}{11} = \text{Kohlenstoff},$$

welcher aus dem Ansatz

$$22 : 6 = \text{gefundenene Kohlensäure} : x$$

abgeleitet ist; denn

$$22 : 6 = 11 : 3.$$

Auf eine sehr einfache Art erreicht man den genannten Zweck auch mittelst der hinten angehängten Tab. 4. — Auf dieser Tabelle findet man die Menge des gesuchten Bestandtheils für jede Zahl der gefundenen Verbindung von 1 bis 9 und somit braucht man bloss diese Werthe zu addiren.

So finden wir z. B. bei Wasserstoff:

Gefunden.	Gesucht.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Wasser.	Wasserstoff.	0,11111	0,22222	0,33333	0,44444	0,55555	0,66667	0,77778	0,88889	1,00000

Daraus ersehen wir also, dass in 1 Theil Wasser 0,11111 Theile Wasserstoff, — in 5 Theilen Wasser 0,55555 Theile Wasserstoff, — in 9 Theilen 1,00000 etc. enthalten ist.

Will man nun wissen, wieviel z. B. in 5,17 Wasser Wasserstoff ist, so findet man dies, indem man die für 5, für  $\frac{1}{10}$  und für  $\frac{7}{100}$  geltenden Zahlen zusammenzählt, also:

$$\begin{array}{r}
 0,55555 \\
 0,011111 \\
 0,0077778 \\
 \hline
 0,5744388.
 \end{array}$$

Warum man die Zahlen in der angegebenen Weise und nicht etwa so

$$\begin{array}{r}
 0,55555 \\
 0,11111 \\
 0,77778 \\
 \hline
 1,44444
 \end{array}$$

addiren müsse, ergibt sich von selbst; denn auf letztere Art hätten wir ja die für 5, für 1 und für 7 geltenden Werthe zusammengezählt, das heisst, wir hätten gefunden, wie viel in  $5 + 1 + 7 = 13$ , nicht aber wie viel in 5,17 Wasser Wasserstoff enthalten ist. — Aus derselben Betrachtung ergibt sich, dass man, um den Wasserstoff in 517 Wasser zu finden, die Komma also versetzen muss:

$$\begin{array}{r}
 55,555 \\
 1,1111 \\
 0,77778 \\
 \hline
 57,44388.
 \end{array}$$

### 3. Berechnung der Resultate auf Gewichtsprocente bei indirecten Analysen.

#### §. 200.

Aus dem Begriffe einer indirecten Analyse, welcher S. 434 festgestellt ist, geht zur Genüge hervor, dass man für die bei indirecten Analysen vorkommenden Rechnungen keine allgemein gültigen Regeln aufstellen könne. In jedem speciellen Falle muss sich der Verstand den richtigen Weg bahnen. Wir betrachten hier die Art der Berechnung bei den wichtigeren der im fünften Abschnitte angeführten indirecten Scheidungen. Sie mögen als Beispiele dienen für etwaige andere.

#### a. Indirecte Bestimmung des Natrons und Kalis.

Dieselbe wird ausgeführt, indem man entweder die Summe der schwefelsauren Alkalien und die darin enthaltene Schwefelsäure, oder die Summe der Chlormetalle und das darin enthaltene Chlor bestimmt.

Die Berechnung kann nach verschiedenen Arten ausgeführt werden. Ich führe im Folgenden zwei derselben an.

α. Man habe gefunden 1,9761 Grm. schwefelsaures Natron + schwefelsaures Kali und darin 1,000 Grm. Schwefelsäure.

## Erste Berechnungsart.

Wäre die Schwefelsäure = 1,000 Grm. nur an Kali gebunden, so würde die Menge des schwefelsauren Salzes betragen 2,17775, nach dem Ansatz:

$$40 : 87,11 = 1,000 : x \cdot x = 2,17775.$$

Die Differenz zwischen dieser Zahl und der für die schwefelsauren Salze gefundenen, also  $2,17775 - 1,9761 = 0,20165$  rührt daher, dass in dem Gemenge ein Theil des schwefelsauren Kalis ersetzt ist durch schwefelsaures Natron. Dieser Theil ist proportional der gefundenen Differenz und wird einfach durch folgenden Ansatz gefunden:

Die Differenz zwischen dem Aequivalent des  $\text{KO}, \text{SO}_3$  und dem des  $\text{NaO}, \text{SO}_3$  (16,11) verhält sich zu dem Aequivalent des schwefelsauren Natrons (71), wie die gefundene Differenz zu dem in dem Gemenge enthaltenen  $\text{NaO}, \text{SO}_3$ .

$$\begin{aligned} \text{Also} \quad 16,11 : 71 &= 0,20165 : x \\ x &= 0,8887 = \text{NaO}, \text{SO}_3, \\ \text{und } 1,9761 - 0,8887 &= 1,0874 = \text{KO}, \text{SO}_3. \end{aligned}$$

Hieraus leitet sich folgende abgekürzte Rechnung ab:

Man multiplicire die gefundene Schwefelsäure mit 2,17775, — ziehe von dem Producte ab die Summe der schwefelsauren Salze und multiplicire den Rest mit 4,4072, so findet man die Menge des schwefelsauren Natrons.

## Zweite Berechnungsart.

Setzen wir  $k =$  schwefelsaures Kali und  $n =$  schwefelsaures Natron, so ergibt sich die Gleichung:

$$\begin{aligned} k + n &= 1,9761 \\ \text{oder } k &= 1,9761 - n. \end{aligned}$$

In 1 Thl. schwefelsaurem Natron ist 0,56338, — in 1 Thl. schwefelsaurem Kali 0,45919 Schwefelsäure enthalten.

Die Quantität der in dem Gemenge von schwefelsaurem Natron und schwefelsaurem Kali enthaltenen Schwefelsäure, d. i. 1,000 Grm., muss also gleich sein  $0,56338 \times$  der Quantität der vorhandenen Einheiten von schwefelsaurem Natron (d. i.  $\times$  der Quantität des vorhandenen schwefelsauren Natrons)  $+ 0,45919 \times$  der Quantität der vorhandenen Einheiten von schwefelsaurem Kali (d. i.  $\times$  der Quantität des vorhandenen schwefelsauren Kalis).

Wir bekommen so die zweite Gleichung:

$$\begin{aligned} (k \times 0,45919) + (n \times 0,56338) &= 1,000 \\ \text{oder } k &= \frac{1,000 - (n \times 0,56338)}{0,45919} \end{aligned}$$

Setzt man jetzt statt  $k$  den oben dafür erhaltenen Werth, so bekommt man

$$1,9761 - n = \frac{1,000 - (n \times 0,56338)}{0,45919}$$

und bringt man den Nenner des Bruches weg:

$$(1,9761 \times 0,45919) - (n \times 0,45919) = 1,000 - (n \times 0,56338)$$

das ist

$$0,90741 - (n \times 0,45919) = 1,000 - (n \times 0,56338).$$

Bringt man jetzt die beiden  $n$  auf eine Seite, so erhält man

$$(n \times 0,56338) - (n \times 0,45919) = 1,000 - 0,90741,$$

oder

$$n = \frac{1,000 - 0,90741}{0,56338 - 0,45919} = \frac{0,09259}{0,10419} = 0,8887.$$

In dem Gemenge ist somit  $0,8887 \text{ NaO, SO}_3$ , folglich  $1,9761 - 0,8887 = 1,0874 \text{ KO, SO}_3$ .

Aus der genannten Entwicklung lässt sich nun folgende allgemeine Formel ableiten, wenn  $a$  gleich dem Gemenge, —  $n$  gleich dem darin enthaltenen  $\text{NaO, SO}_3$ , —  $k$  gleich dem darin enthaltenen  $\text{KO, SO}_3$  und  $s$  gleich der darin enthaltenen  $\text{SO}_3$  ist:

$$n = \frac{s - (a \times 0,45919)}{0,10419}$$

$$\text{und } k = a - n.$$

Angenommen z. B., wir hätten schwefelsaures Kali + schwefelsaures Natron gefunden 20 Grm. und darin Schwefelsäure 10,5 Grm., wie viel ist von den einzelnen Salzen vorhanden?

$$\begin{aligned} n &= \frac{10,5 - (20 \times 0,45919)}{0,10419}, \text{ d. i.} \\ &= \frac{10,5 - 9,1833}{0,10419} = \frac{1,3162}{0,10419} = 12,63, \end{aligned}$$

$$k = 20 - 12,63 = 7,37.$$

Also bestehen die 20 Grm. des Gemenges aus 12,63  $\text{NaO, SO}_3$  und 7,37  $\text{KO, SO}_3$ .

β. Man habe gefunden 3 Grm. Chlornatrium und Chlorkalium und darin 1,6888 Chlor:

Aeq. des Chlors	Aeq. des KCl	Gefundenes Chlor.
35,46	:	74,57 = 1,6888 : x
		x = 3,5514.

Wäre alles Chlor an Kalium gebunden, so hätten die Chlormetalle 3,5514 wiegen müssen. Da sie weniger wiegen, ist auch Chlornatrium zugegen und zwar eine der Differenz, d. i.  $3,5514 - 3,000 = 0,5514$ , proportionale Menge, welche gefunden wird nach dem Satze:

Die Differenz der Aequivalente des KCl und NaCl (16,11) verhält sich zu dem Aequivalent des NaCl (58,46), wie die gefundene Differenz zu dem vorhandenen Chlornatrium, also:

$$16,11 : 58,46 = 0,5514 : x$$

$$x = 2,000 \text{ NaCl}$$

$$\text{und } 3 - 2 = 1,000 \text{ KCl.}$$

Hieraus leitet sich folgende abgekürzte Rechnung ab:

Man multiplicire den Chlorgehalt des Gemenges mit 2,1029, — ziehe von dem Producte ab die Summe der Chlormetalle und multiplicire den Rest mit 3,6288, so findet man das im Salzgemenge enthaltene Chlornatrium.

Will man direct das Natrium und Kalium durch die Rechnung finden, so kann man sich folgender Formeln \*) bedienen.

Kalium sei x, Natrium y, das Salzgemenge S, das gefundene Chlor A.

$$x = \frac{[(S - A) \cdot 1,54] - A}{0,63}$$

$$y = \frac{A - [(S - A) \cdot 0,91]}{0,63}$$

$$1,54 = \frac{\text{Cl}}{\text{Na}}$$

$$0,91 = \frac{\text{Cl}}{\text{K}}$$

$$0,63 = \frac{\text{Cl}}{\text{Na}} - \frac{\text{Cl}}{\text{K}}$$

#### b. Indirecte Bestimmung des Strontians und Kalks.

Dieselbe kann ausgeführt werden, indem man die Summe der kohlensuren Salze und die darin enthaltene Kohlensäure bestimmt (§. 154. 8.). Gesetzt wir hätten gefunden 2 Grm. kohlensaure Salze und darin 0,7383 Kohlensäure:

Aeq. der CO <sub>2</sub>	Aeq. des SrO, CO <sub>2</sub>	Gefundene CO <sub>2</sub>	
22	73,75	=	0,7383 : x
	x	=	2,47498.

D. h. wäre alle Kohlensäure an Strontian gebunden, so hätten die kohlensuren Salze wiegen müssen 2,47498 Grm. Das Mindergewicht = 0,47498 ist proportional dem vorhandenen kohlensauren Kalk, und es ergibt sich letzterer aus dem Ansatz:

Die Differenz der Aequivalente des SrO, CO<sub>2</sub> und des CaO, CO<sub>2</sub> (23,75) verhält sich zu dem Aequivalente des CaO, CO<sub>2</sub> (50), wie die gefundene Differenz zu dem vorhandenen kohlensauren Kalk, also

$$23,75 : 50 = 0,47498 : x$$

$$x = 1.$$

\*) Bosse, siehe Otto's Lehrbuch, 3. Aufl., II, 2. 928.  
Fresenius, quantitative Analyse.

Also bestand obiges Gemenge aus 1 Grm. kohlensaurem Kalk und 1 Grm. kohlensaurem Strontian.

Aus der Auseinandersetzung lässt sich folgende abgekürzte Rechnung ableiten:

Man multiplicire die gefundene Kohlensäure mit 3,3523, ziehe von dem Producte die Summe der kohlensauren Salze ab und multiplicire den Rest mit 2,10526, so findet man den kohlensauren Kalk.

c. *Indirecte Bestimmung des Chlors und Broms* (§. 169. 1.).

Gesetzt das Gemenge von Chlorsilber und Bromsilber hätte 2 Grm. gewogen, und die Gewichtsabnahme beim Ueberleiten des Chlors 0,100 Grm. betragen. Wie viel Chlor und wie viel Brom ist in dem Gemenge?

Hierbei hat man sich bloss zu vergegenwärtigen, dass die Gewichtsabnahme nichts anderes ist, als der Unterschied im Gewichte zwischen dem zuerst da gewesenen Bromsilber und dem an seine Stelle getretenen Chlorsilber, um ohne Mühe folgenden Ansatz zu verstehen: Die Differenz zwischen den Aequivalenten des Chlorsilbers und Bromsilbers verhält sich zum Aequivalent des Bromsilbers = die gefundene Gewichtsabnahme zu x, d. i. zu dem in dem Gemenge enthalten gewesenen Bromsilber, demnach in Zahlen:

$$44,54 : 187,97 = 0,1 : x \\ x = 0,422025.$$

In den 2 Grm. des Gemenges sind also 0,422025 Grm. Bromsilber, demnach  $2 - 0,422025 = 1,577975$  Grm. Chlorsilber enthalten gewesen.

Als allgemeine Regel ergibt sich aus dieser Entwickelung, dass man die gefundene Gewichtsabnahme nur mit  $\frac{187,97}{44,54}$ , d. i. mit 4,22025 zu multipliciren brauche, um die Quantität des in dem Gemenge enthalten gewesenen Bromsilbers zu finden. — Kennt man aber die Menge des Bromsilbers, so kennt man auch die des Chlorsilbers, und aus diesen Daten berechnet man alsdann nach §. 199 die Mengen und nach §. 196 die Gewichtsprocente des Broms und Chlors.

A n h a n g z u I.

Mittlere Werthe, Verlust und Ueberschuss bei Analysen.

§. 201.

Wenn man bei der Analyse einer Substanz einen Bestandtheil aus dem Verlust bestimmt, d. i. wenn man seine Menge dadurch findet, dass man die Summe der übrigen von dem Ganzen abzieht, so ist es ersichtlich, dass man bei Berechnung auf Gewichtsprocente immer 100 als

Summe bekommen muss. Jeder Verlust oder Ueberschuss, den man bei Bestimmung der einzelnen Bestandtheile erhalten hat, trifft hier den einen aus dem Verlust bestimmten Bestandtheil, daher solche Bestimmungen nur dann hinlängliche Genauigkeit bieten, wenn die übrigen Bestandtheile mit gutem Resultat bestimmt wurden. Die Genauigkeit wird, wie leicht zu ersehen, um so grösser sein, je geringer die Anzahl der direct bestimmten Bestandtheile.

Hat man hingegen jeden Bestandtheil besonders bestimmt, so müsste man bei absolut genauen Resultaten in der Summe der einzelnen die Menge des Ganzen haben. Da aber, wie wir oben (§. 96) gesehen haben, jede Analyse mit gewissen Ungenauigkeiten behaftet ist, so wird man in Wirklichkeit bei Berechnung auf Gewichtsprocente bald mehr, bald weniger als 100 bekommen.

Auch in solchem Falle hat man die gefundenen Resultate geradezu anzuführen.

So fand z. B. Pelouze bei der Analyse des chromsauren Chlorkaliums:

Kalium	21,88
Chlor	19,41
Chromsäure	58,21
	<hr style="width: 50%; margin-left: auto; margin-right: 0;"/> 99,50

So fand Berzelius bei Analyse des Uranoxyd-Kalis:

Kali	12,8
Uranoxyd	86,8
	<hr style="width: 50%; margin-left: auto; margin-right: 0;"/> 99,6

So fand Plattner bei der Analyse des Magnetkieses:

	von Fahlun	von Brasilien
Eisen	59,72	59,64
Schwefel	40,22	40,43
	<hr style="width: 50%; margin-left: auto; margin-right: 0;"/> 99,94	<hr style="width: 50%; margin-left: auto; margin-right: 0;"/> 100,07

Nicht zu gestatten ist es, den etwaigen Verlust oder Ueberschuss auf die sämtlichen Bestandtheile nach Verhältniss zu vertheilen, weil er ja niemals von den einzelnen Bestimmungen in gleichem Maasse herrührt, und weil man durch solches Umrechnen Anderen die Möglichkeit benimmt, die Genauigkeit der Analyse zu beurtheilen. — Man braucht sich des Geständnisses nicht zu schämen, dass man etwas zu wenig oder zu viel bekommen hat, sofern der Verlust oder Ueberschuss innerhalb gewisser Grenzen liegt, die bei verschiedenen Analysen verschieden sind, und welche Kundige stets zu beurtheilen wissen.

Hat man eine Analyse zwei- oder mehrmal gemacht, so pflegt man in der Regel den mittleren Werth als das richtigste Resultat anzunehmen.

Dass ein solcher um so mehr Vertrauen verdient, je weniger er von den einzelnen Resultaten (welche immer entweder vollständig oder wenigstens in Betreff des Maximums und Minimums angeführt werden müssen) abweicht, liegt auf der Hand.

Da die Genauigkeit einer Analyse nicht abhängig ist von der Menge der angewandten Substanz, sofern man nur überhaupt nicht allzu geringe Mengen in Arbeit nahm, so hat man bei Bestimmung von Mittelwerthen diese unabhängig von den Mengen der zur Analyse verwandten Substanz zu machen, d. h. man muss nicht die Substanzmengen einerseits und die Gewichte des darin bestimmten Bestandtheils andererseits addiren und auf diese Art den Procentgehalt bestimmen, sondern man muss aus jeder einzelnen Analyse den Procentgehalt berechnen, und aus diesen Resultaten das Mittel ziehen.

Gesetzt eine Substanz AB enthielte 50 Proc. A. — Wir hätten bei zwei Analysen folgende Resultate erhalten:

	1)	2 Grm. AB gaben	0,99 Grm. A.
	2)	50 Grm. AB gaben	24,00 Grm. A.
Aus Analyse	1)	ergibt sich, dass AB enthält	49,50 Proc. A,
"	"	2) " " " AB "	48,00 " "
		Summa	97,50 Proc. A.
		Mittel	48,75 " "

Falsch wäre es, zu sagen:

$$2 + 50 = 52 \text{ AB gaben } 0,99 + 24,0 = 24,99 \text{ A,}$$

also enthalten 100 AB . . . 48,06 A, — denn man sieht leicht ein, dass bei dieser Art der Berechnung der Einfluss der besseren Analyse 1) auf den Mittelwerth, wegen der verhältnissmässig geringen Substanzmenge, so gut wie vollständig vernichtet wird.

## II. Aufstellung empirischer Formeln.

### §. 202.

Wenn man eine Verbindung in Hinsicht auf ihre procentische Zusammensetzung kennt, so kann man dafür eine sogenannte empirische Formel finden, d. h. man kann das relative Verhältniss der einzelnen Bestandtheile in Aequivalenten ausdrücken, in einer Formel, welche, wenn man sie wieder auf Gewichtsprocente berechnet, Zahlen gibt, die mit den gefundenen ganz oder nahezu übereinstimmen. — Auf die Aufstellung solcher empirischen Formeln bleiben wir bei allen den Substanzen beschränkt, bei welchen sich das Aequivalent nicht bestimmen lässt, z. B. bei Holzfaser, bei allen gemengten Substanzen etc.

Das Verhältniss des sehr einfachen Verfahrens wird sich aus folgenden Betrachtungen ohne Mühe ergeben.

Wenn man in Kohlensäure die relative Anzahl der Aequivalente finden wollte, wie würde man verfahren?

Man würde sagen:

Das Aequivalent des Sauerstoffs verhält sich zu der Sauerstoffmenge im Aequivalent der Kohlensäure, wie sich 1 verhält zu x, d. i. zu der Anzahl der Sauerstoffäquivalente in der Kohlensäure, also

$$8 : 16 = 1 : x$$

$$x = 2.$$

Auf dieselbe Art würde man die Anzahl der Kohlenstoffäquivalente finden durch den Ansatz:

$$\begin{array}{rcl} 6 & : & 6 \\ \text{(Aeq. des C)} & & \text{(Kohlenstoff in 1 Aeq.} \\ & & \text{Kohlensäure)} \\ & & x = 1. \end{array} = 1 : x$$

Setzen wir jetzt den Fall, wir wüssten das Aequivalent der Kohlensäure nicht, sondern nur die procentische Zusammensetzung,

$$\begin{array}{r} 27,273 \text{ Kohlenstoff} \\ 72,727 \text{ Sauerstoff} \\ \hline 100,000 \text{ Kohlensäure,} \end{array}$$

so muss sich doch das relative Verhältniss der Aequivalente herausstellen, wenn wir auch irgend eine beliebige Zahl als Aequivalent annehmen, z. B. 100.

Machen wir nun unter dieser Voraussetzung die obigen Ansätze, so bekommen wir:

$$\begin{array}{rcl} 8 & : & 72,727 \\ \text{(Aeq. des O)} & & \text{(Sauerstoffmenge im an-} \\ & & \text{genommenen Aeq. 100)} \\ & & x \end{array} = 1 : x$$

$$x = 9,0910,$$

und ferner

$$\begin{array}{rcl} 6 & : & 27,273 \\ \text{(Aeq. des C)} & & \text{(Kohlenstoffmenge im an-} \\ & & \text{genommenen Aeq. 100)} \\ & & x \end{array} = 1 : x$$

$$x = 4,5455.$$

Wir sehen, die Zahlen, welche das Verhältniss der Sauerstoff- und Kohlenstoffäquivalente ausdrücken, haben sich geändert, das Verhältniss aber ist geblieben; denn

$$4,5455 : 9,0910 = 1 : 2.$$

Allgemein lässt sich demnach das Verfahren also ausdrücken:

Man nimmt eine beliebige Zahl, am bequemsten 100, als Aequivalent der Verbindung an, und sucht, wie oft die Aequivalentzahl eines jeden Bestandtheiles in der Menge desselben Bestandtheiles enthalten ist, welche sich für das angenommene Aequivalent der Verbindung ergibt.

Hat man auf diese Art die das Verhältniss ausdrückenden Zahlen gefunden, so ist, wenn man will, die empirische Formel schon fertig. Man pflegt sie jedoch der Uebersichtlichkeit wegen auf den möglichst einfachen Ausdruck zu bringen.

Nehmen wir nun ein etwas complicirteres Beispiel vor, z. B. die Berechnung der empirischen Formel für Mannit.

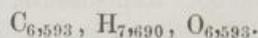
Die procentische Zusammensetzung des Mannits ist:

39,56	Kohlenstoff
7,69	Wasserstoff
52,75	Sauerstoff
100,00.	

Wir bekommen somit folgende Ansätze:

6	:	39,56	=	1 : x
		x	=	6,593
1	:	7,69	=	1 : x
		x	=	7,690
8	:	52,75	=	1 : x
		x	=	6,593

Wir haben nunmehr, wenn wir wollen, schon die empirische Formel für den Mannit, nämlich:



Man sieht auf den ersten Blick, dass die Anzahl der Kohlenstoff- und die der Sauerstoffäquivalente gleich ist, und es fragt sich jetzt, ob man die gefundenen Verhältnisse nicht durch kleinere Zahlen ausdrücken könne.

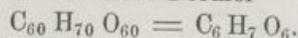
Diese Frage wird durch ein einfaches Rechenexempel beantwortet, welches auf verschiedene, am bequemsten aber auf folgende Weise angesetzt werden kann:

$$6,593 : 7,690 = 60 : x$$

(statt 60 könnte jede andere Zahl als drittes Glied der Proportion gesetzt werden, aber die genannte ist sehr passend, weil die meisten Zahlen darin aufgehen)

$$x = 70.$$

Wir haben demnach als einfachere Formel

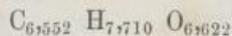


Die oben aufgeführte procentische Zusammensetzung des Mannits war die berechnete, also blieb über die Formel kein Zweifel. Nehmen wir jetzt die Resultate einer wirklichen Analyse desselben.

Oppermann erhielt von 1,593 Grm. beim Verbrennen mit Kupferoxyd 2,296 Kohlensäure und 1,106 Wasser. Daraus berechnet sich:

39,31	Kohlenstoff
7,71	Wasserstoff
52,98	Sauerstoff
100,00;	

und wenn wir die obigen Ansätze machen, so erhalten wir als ersten Ausdruck der empirischen Formel



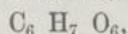
und durch den Ansatz

$$6,552 : 7,710 = 6,0 : x$$

finden wir

$$x = 7,06.$$

Betrachtet man nun diese Zahlen, so findet man, dass 7,06 ohne Ungenauigkeit mit 7,00 vertauscht werden könne, sowie dass der Unterschied zwischen 6,552 und 6,622 so gering, dass beide gleich zu setzen. Man kommt somit durch diese Betrachtungen ebenfalls zu der Formel



und den Prüfstein, ob die Formel recht ist, gibt nun die Zurückberechnung der Formel auf Procente ab. Je weniger die berechneten Procente von den gefundenen abweichen, um so mehr hat man Grund, die Formel als richtig zu betrachten. Weichen beide mehr ab, als durch die Fehlergrenzen der Methoden erklärlich ist, so hat man Ursache, die Formel als falsch zu betrachten und eine andere aufzustellen; denn man sieht leicht ein, dass für eine Substanz, sofern man ihr Aequivalent nicht kennt, aus einer und derselben oder aus sehr nahe übereinstimmenden Analysen verschiedene Formeln berechnet werden können, weil die gefundenen Zahlen niemals absolut richtig, sondern immer nur Annäherungen sind.

Z. B. bei Mannit:

berechnet				gefunden
für		für		
C <sub>6</sub>	39,56	C <sub>8</sub>	39,67	39,31
H <sub>7</sub>	7,69	H <sub>9</sub>	7,44	7,71
O <sub>6</sub>	52,75	O <sub>8</sub>	52,89	52,98
	<u>100,00</u>		<u>100,00</u>	<u>100,00</u>

### III. Aufstellung rationeller Formeln.

#### §. 203.

Kennt man ausser der procentischen Zusammensetzung auch das Aequivalent einer Substanz, so kann man dafür eine rationelle Formel aufstellen, d. h. eine solche, welche nicht nur das relative Verhältniss der Aequivalente, sondern auch ihre absolute Menge ausdrückt.

Folgende Beispiele mögen zur Erläuterung dienen.

#### 1. Bestimmung der rationellen Formel der Unterschwefelsäure.

Durch die Analyse ist gefunden, erstens die procentische Zusammensetzung der Unterschwefelsäure, zweitens die procentische Zusammensetzung des unterschwefelsauren Kalis, nämlich:

Schwefel . . .	44,44	Kali . . . . .	39,551
Sauerstoff . .	55,56	Unterschwefelsäure .	60,449
Unterschwefelsäure	100,00	Unterschwefelsaures Kali	100,000

(Aequivalent des Kalis = 47,11.)

Aus dem Ansatz

$$39,551 : 60,449 = 47,11 : x$$

$$x = 72$$

ergibt sich als  $x$  die Summe der Aequivalentzahlen der in der Unterschwefelsäure enthaltenen Bestandtheile, d. i. das Aequivalent der Unterschwefelsäure.

Wir brauchen jetzt bei der weiteren Berechnung kein hypothetisches Aequivalent mehr anzunehmen, wie wir dies §. 202 bei Mannit thun mussten, denn wir kennen ja das rechte, und können somit gleich ansetzen:

$$100 : 44,44 = 72 : x$$

$$x = 32,$$

d. i. gleich der Summe der Aequivalentzahlen des Schwefels, und ferner:

$$100 : 55,56 = 72 : x$$

$$x = 40,$$

d. i. gleich der Summe der Aequivalentzahlen des Sauerstoffs.

In 32 ist aber die Aequivalentzahl des Schwefels, d. i. 16, zweimal — und in 40 die Aequivalentzahl des Sauerstoffs, d. i. 8, fünfmal enthalten, die rationelle Formel der Unterschwefelsäure ist daher



## 2. Bestimmung der rationellen Formel der Benzoësäure.

Stenhouse erhielt von 0,3807 bei 100° C. getrockneten Benzoësäurehydrats 0,9575 Kohlensäure und 0,1698 Wasser.

0,4287 bei 100° C. getrocknetes benzoësaures Silberoxyd gaben 0,202 Silber. Aus diesen Resultaten berechnet sich folgende Zusammensetzung:

Kohlenstoff	68,67	Silberoxyd	50,67
Wasserstoff	4,95	Benzoësäure	49,33
Sauerstoff	26,38		
Benzoësäurehydrat	100,00		100,00

(Aequivalent des Silberoxyds 115,97.)

$$50,67 : 49,33 = 115,97 : x$$

$$x = 112,904,$$

d. i. das Aequivalent der wasserfreien Benzoësäure, demnach ist das des Benzoësäurehydrats = 112,904 + 9 = 121,904, und wir setzen somit an:

$$100 : 68,67 = 121,904 : x$$

$$x = 83,711$$

$$100 : 4,95 = 121,904 : x$$

$$x = 6,035$$

$$100 : 26,38 = 121,904 : x$$

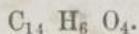
$$x = 32,158.$$

6 ist in 83,711 enthalten 13,95 Mal

1 " " 6,035 " 6,03 "

8 " " 32,158 " 4,02 "

Man sieht auf den ersten Blick, dass man 13,95 mit 14, — 6,03 mit 6, — und 4,02 mit 4 vertauschen kann, wodurch man alsdann für Benzoësäurehydrat die Formel erhält:



Sie liefert	berechnet	gefunden wurde
C	68,85	68,67
H	4,92	4,95
O	26,23	26,38
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00

### 3. Bestimmung der rationellen Formel des Theïns.

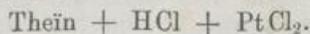
Stenhouse fand bei der Analyse des von seinem Krystallwasser befreiten Theïns folgende Zahlen:

- 0,285 Grm. Substanz gaben 0,5125 Kohlensäure und 0,132 Wasser.
- Mit Kupferoxyd verbrannt, wurde ein Gasgemisch erhalten  $CO_2 : N = 4 : 1$ .
- 0,5828 Grm. des Doppelsalzes aus salzsaurem Theïn und Platinchlorid gaben 0,143 Platin. Daraus ergibt sich folgende procentische Zusammensetzung:

Kohlenstoff	49,05
Wasserstoff	5,14
Stickstoff	28,61
Sauerstoff	17,20
	<hr/> 100,00

und als Aequivalent des Theïns 196,91.

Denn man hat allen Grund anzunehmen, dass die Formel des salzsauren Theïn-Platinchlorids sein werde:



Man findet nun das Aequivalent dieses Doppelsalzes durch den Ansatz:

$$0,143 : 0,5828 = 98,94 (\text{Aeq. des Pt}) : x$$

$$x = 403,23,$$

und folglich das Aequivalent des Theïns, wenn man die Summe eines Aequivalentes Platinchlorid (169,86) und eines Aequivalentes Salzsäure (36,46) von 403,23 abzieht:

$$403,23 - (169,86 + 36,46) \text{ ist aber} = 196,91.$$

Wir bekommen somit folgende Ansätze:

$$100 : 49,05 = 196,91 : x$$

$$x = 96,584$$

$$100 : 5,14 = 196,91 : x$$

$$x = 10,121$$

$$100 : 28,61 = 196,91 : x$$

$$x = 56,336$$

$$100 : 17,20 = 186,91 : x$$

$$x = 33,868$$

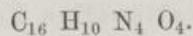
6 ist in 96,584 enthalten 16,09 Mal

1 " " 10,121 " 10,12 "

14 " " 56,336 " 4,02 "

8 " " 33,868 " 4,23 "

statt welcher Zahlen man 16, — 10, — 4, — und 4 setzen kann, wodurch man die Formel erhält:



Sie liefert

	berechnet	gefunden
Kohlenstoff	49,47	49,05
Wasserstoff	5,15	5,14
Stickstoff	28,89	28,61
Sauerstoff	16,49	17,20
	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>

Das salzsaure Theïn-Platinchlorid liefert Platin:

berechnet	gefunden
24,70	24,53.

#### 4. Bestimmung der rationellen Formeln bei Sauerstoffsalzen insbesondere.

##### a. Bei Verbindungen, welche keine isomorphe Bestandtheile enthalten.

Bei Sauerstoffsalzen kann man auch auf eine andere Art, nämlich durch Ermittlung des Verhältnisses, in dem die Sauerstoffmengen zu einander stehen, zu ihren rationellen Formeln gelangen. Diese Methode ist höchst einfach.

Bei der Analyse des krystallisirten schwefelsauren Natron-Ammons erhielt ich

Natron . . . .	17,93
Ammoniumoxyd . .	15,23
Schwefelsäure . .	46,00
Wasser . . . .	20,84
	100,00.

1 Aeq. NaO = 31 Gew.-Theile enthalten	8 O also	17,93	—	4,63
1 " NH <sub>4</sub> O = 26 " " "	8 O "	15,23	—	4,68
1 " SO <sub>3</sub> = 40 " " "	24 O "	46,00	—	27,60
1 " HO = 9 " " "	8 O "	20,84	—	18,52.

Die erhaltenen Sauerstoffmengen

$$4,63 : 4,68 : 27,60 : 18,52$$

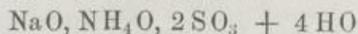
verhalten sich aber wie

$$1 : 1,01 : 5,97 : 4,00,$$

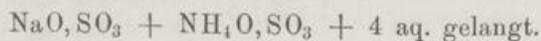
statt welcher Zahlen man ohne Ungenauigkeit

$$1 : 1 : 6 : 4$$

setzen kann, wodurch man zu der Formel



oder



b. *Bei Verbindungen, welche isomorphe Bestandtheile enthalten.*

Isomorphe Bestandtheile können sich, wie bekannt, in allen Verhältnissen vertreten. Will man daher für Verbindungen, welche isomorphe Substanzen enthalten, eine Formel aufstellen, so müssen die isomorphen Bestandtheile zusammengefasst, das heist, wie ein Körper in der Formel dargestellt werden. Es kommt dies bei der Berechnung von Formeln für Mineralien überaus häufig vor.

A. Erdmann fand im Monradit

	Sauerstoffgehalt	
Kieselsäure	56,17 . . . . .	29,957
Talkerde	31,63 . . 12,652 }	14,601
Eisenoxydul	8,56 . . 1,949 }	
Wasser	4,04 . . . . .	3,590
	100,40.	

$$3,59 : 14,601 : 29,957$$

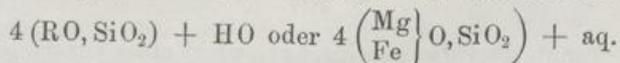
verhält sich aber wie

$$1 : 4,07 : 8,3,$$

statt welcher Zahlen man setzen kann:

$$1 : 4 : 8.$$

Nennen wir 1 Aeq. Metall R, so bekommen wir demnach die Formel:



Es sind jedoch nicht bloss isomorphe Substanzen, welche sich auf diese Art in Verbindungen vertreten, sondern überhaupt solche, welche

analoge Zusammensetzung haben. So findet man, dass sich KO, NaO, CaO, MgO u. s. w. vertreten. Auch diese müssen alsdann in der Formel als ein Ganzes betrachtet werden.

Abich fand im Andesin:

	Sauerstoffgehalt	
Kieselsäure	59,60 . . . . .	31,79
Thonerde	24,28 . . . . .	11,22
Eisenoxyd	1,58 . . . . .	0,48
Kalkerde	5,77 . . . . .	1,61
Talkerde	1,08 . . . . .	0,43
Natron	6,53 . . . . .	1,68
Kali	1,08 . . . . .	0,18
	99,92.	

$$3,90 : 11,70 : 31,79$$

verhält sich aber wie

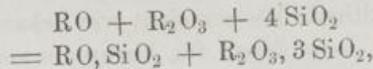
$$1 : 3,0 : 8,15,$$

statt welcher Zahlen man ohne Ungenauigkeit

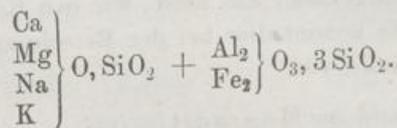
$$1 : 3 : 8$$

setzen kann.

Nennen wir wieder 1 Aeq. Metall R, so bekommen wir demnach die Formel:



welche man dann auch schreiben kann:



Man sieht hieraus, dass dieses Mineral Leucit (KO, SiO<sub>2</sub> + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 3 SiO<sub>2</sub>) ist, in welchem sich das Kali zum grössten Theil durch Kalk, Natron und Magnesia, und ein Theil der Thonerde durch Eisenoxyd vertreten findet.

Dass das, was hier von der Aufstellung der Formeln bei Sauerstoffsalzen bemerkt worden, auch auf Schwefelmetalle angewendet werden kann, liegt auf der Hand.

#### IV. Berechnung der Dampfdichte flüchtiger Körper und Anwendung des Resultates zur Controlirung der Analysen und zur Bestimmung des Aequivalents.

##### §. 204.

Es ist bekannt, dass das spezifische Gewicht eines zusammengesetzten Gases gleich ist der Summe der spezifischen Gewichte seiner Bestandtheile in einem Volum.

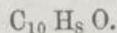
Z. B. 2 Vol. Wasserstoffgas und 1 Vol. Sauerstoffgas geben 2 Vol. Wasserdampf. — Gäben sie 1 Vol. Wasserdampf, so würde dessen specifisches Gewicht gleich sein der Summe des specifischen Gewichtes des Sauerstoffes und des doppelten specifischen Gewichtes des Wasserstoffes, das wäre

$$\begin{array}{r} 2 \times 0,0693 = 0,1386 \\ + 1,1083 \\ \hline = 1,2469. \end{array}$$

Da sie aber 2 Volumina geben, so kommt auf 1 Volum nur  $\frac{1}{2}$ , folglich  $\frac{1,2469}{2} = 0,62345$ .

Man erkennt ohne Mühe, dass die Kenntniss der Dampfdichte eines zusammengesetzten Körpers eine vortreffliche Controle dafür abgibt, ob man bei Aufstellung einer Formel die relativen Verhältnisse der Aequivalente richtig getroffen hat, vorausgesetzt, dass dasselbe richtig und bei einer Temperatur bestimmt ist, die mindestens 30 bis 40° C. über dem Siedepunkte der Substanz liegt, denn nur dann ist die Dampfdichte constant und als die wahre und eigentliche zu betrachten.

Z. B. Für Camphor ergibt sich aus den Resultaten der Elementaranalyse die empirische Formel:



Dumas fand das specifische Gewicht des Camphordampfes = 5,312. Woran erkennen wir nun, ob die aufgestellte Formel in Bezug auf die relativen Verhältnisse der Aequivalente richtig ist?

Specifisches Gewicht des Kohlenstoffdampfes	0,831
" " " Wasserstoffgases	0,0693
" " " Sauerstoffgases	1,108
10 Aeq. C = 10 Vol. = 10 × 0,831	= 8,310
8 Aeq. H = 16 Vol. = 16 × 0,0693	= 1,109
1 Aeq. O = 1 Vol. = 1 × 1,108	= 1,108
	10,527.

Man sieht, die erhaltene Summe ist fast genau zweimal so gross als die direct gefundene  $\left(\frac{10,527}{2} = 5,263\right)$ , zum Zeichen, dass die relativen Verhältnisse der Aequivalente in der aufgestellten Formel richtig sind. — Ob die Formel auch in Betreff der absoluten Anzahl der Aequivalente richtig ist, lässt sich aus der Dampfdichte allein mit Gewissheit nicht erkennen, weil man nicht wissen kann, wie viel Raumtheilen Camphordampf je 1 Aeq. Camphor entspricht. So nimmt z. B. v. Liebig an, es entspreche zwei Raumtheilen und setzt die Formel  $C_{10} H_8 O$ , während Dumas annimmt, es entspreche vier Raumtheilen, und die Formel  $C_{20} H_{16} O_2$  setzt.

Die Kenntniss der Dampfdichte gibt demnach eigentlich nur eine Controle der Analyse, nicht aber ein sicheres Mittel zur Aufstellung einer rationellen Formel ab, und wenn man sie zu letzterem Behufe nichtstdestoweniger zugleich anwendet, so kann dies doch nur bei solchen Substanzen geschehen, bei denen man aus der Analogie auf ein gewisses Verdichtungsverhältniss schliessen kann; so lehrt z. B. die Erfahrung, dass bei den Hydraten der flüchtigen organischen Säuren, bei den Alkoholen etc. 1 Aeq. 4 Raumtheilen entspricht.

So fanden wir oben als rationelle Formel des Benzoësäurehydrats  $C_{14}H_6O_4$ ; Dumas und Mitscherlich fanden als Dampfdichte 4,26.

Zu dieser Zahl aber gelangt man durch Division der Summe der specifischen Gewichte der Bestandtheile in einem Aequivalent Benzoësäurehydrat durch 4, es sind nämlich:

$$\begin{array}{r} 14 \text{ Volumina C} = 11,634 \\ 12 \quad \text{''} \quad \text{H} = 0,831 \\ 4 \quad \quad \text{''} \quad \text{O} = 4,432 \\ \hline 16,897 \\ 4 \quad \quad \quad = 4,224. \end{array}$$

Hermann Kopp \*) hat darauf aufmerksam gemacht, dass, wenn man das Aequivalent einer Substanz auf  $H = 1$  und die Dampfdichte auf atmosphärische Luft  $= 1$  bezieht, die Division des Aequivalents durch die Dampfdichte die Quotienten

$$28,88 \qquad 14,44 \qquad 7,22$$

gibt, je nachdem die Formel 4, 2 oder 1 Volum Dampf entspricht.

$$\begin{array}{l} 28,88 \text{ entspricht einer Condensation zu 4 Volum} \\ 14,44 \quad \text{''} \quad \text{''} \quad \text{''} \quad \text{''} \quad 2 \quad \text{''} \\ 7,22 \quad \text{''} \quad \text{''} \quad \text{''} \quad \text{''} \quad 1 \quad \text{''} \end{array}$$

Diese Zahlen nennt Kopp Normalquotienten. Ist die Dampfdichte nicht völlig genau, sondern approximativ (durch den Versuch bestimmt), so erhält man statt dieser Zahlen andere, die ihnen jedoch nahe liegen müssen.

Man kann daher auf die leichteste Art sogleich erkennen, ob eine Dampfdichtigkeitsbestimmung annähernd richtig ist oder nicht, sofern das Aequivalent des Körpers bekannt ist.

Als Dampfdichte des Aethylalkohols fand Gay-Lussac 1,6133, — Dalton 2,1 \*\*).

Welche Zahl ist die richtige? Das Aequivalent des Alkohols  $C_4H_6O_2$  ist 46.

\*) Compt. rend. 44. 1347; Chem. Centralbl. 1857. 595.

\*\*) Gmelin's Handbuch der Chemie. 4. 550.

$$\frac{46}{2,1} = 21,9$$

$$\frac{46}{1,6133} = 28,5$$

Man sieht, die Gay-Lussac'sche Zahl ist die annähernd richtige, denn mit ihr wird ein dem Normalquotienten 28,88 ganz nahe liegender Quotient erhalten.

Ferner ist es in jedem Falle leicht, die theoretische Dampfdichte einer Substanz zu berechnen, wenn man ihr Aequivalent kennt und weiss, wie viel Volumina Dampf einem Aequivalent entsprechen.

Z. B. das Aequivalent des Benzoësäurehydrats ist 122. Dividirt man diese Zahl durch 28,88, so erhält man 4,224, d. h. dieselbe, welche wir auch oben als Dampfdichte des Benzoësäurehydrates gefunden haben.

Endlich kann man mit Hülfe der genannten Quotienten das Aequivalent eines Körpers approximativ berechnen, wenn man seine Dampfdichte annähernd (d. h. durch den Versuch) und wenn man ferner das Verdichtungsverhältniss kennt.

Z. B. die Dampfdichte des Essigäthers fand man = 3,112. Multiplicirt man diese Zahl mit 28,88, so erhält man als Aequivalent des Essigäthers 89,87, während das wirkliche Aequivalent 88 ist.

Nachdem wir so den Werth der Kenntniss der Dampfdichte zur Controlirung der Elementaranalyse kennen gelernt haben, wollen wir zur Berechnung derselben aus den nach §. 194 A. und B. gefundenen Resultaten übergehen.

Zu a. Wählen wir als Beispiel die Bestimmung des specifischen Gewichtes des Camphordampfes von Dumas.

Die unmittelbaren Ergebnisse des Versuches waren folgende:

Temperatur der Luft . . . . .	13,5° C.
Barometerstand . . . . .	742 Mm.
Temperatur des Bades beim Zuschmelzen . . . . .	244° C.
Gewichtszunahme des Ballons . . . . .	0,708 Grm.
Volum des in den Ballon eingedrungenen Quecksilbers .	295 CC.
Zurückgebliebene Luft . . . . .	0.

Um nun das specifische Gewicht finden zu können, müssen wir drei Fragen beantworten:

1. Wieviel wiegt die Luft, die der Ballon fasst? (Die Grösse müssen wir kennen zur Beantwortung der zweiten Frage.)
2. Wieviel wiegt der Camphordampf, den der Ballon fasst?
3. Welchem Volum entspricht der Camphordampf bei 0° und 760 Mm.?

Man sieht, die Beantwortung dieser Fragen ist an und für sich ganz einfach, und wenn die Berechnung in Wirklichkeit ein wenig weitläufiger erscheint, so kommt dies nur daher, dass einige Reductions- und Correctionsrechnungen erforderlich sind.

1. Der Ballon fasst, wie wir aus dem Volum des eingedrungenen Quecksilbers ersehen haben, 295 CC.

Wieviel betragen nun 295 CC. Luft von 13,5° und 742 Mm. Barometerstand, bei 0° und 760 Mm.?

Diese Frage beantworten wir nach §. 198 durch folgende Ansätze:

$$760 : 742 = 295 : x$$

$$x = 288 \text{ CC.}$$

(von 13,5° bei 760 Mm.)

und ferner

$$\frac{288}{1 + (13,5 \times 0,00366)} = \frac{288}{1,04941} = 274 \text{ CC. (bei 0° und 760 Mm.)}$$

Da nun 1 CC. Luft von 0° und 760 Mm. 0,00129366 Grm. wiegt, so wiegen 274, —  $0,00129366 \times 274$ , d. i. 0,35446 Grm.

## 2. Wieviel wiegt nun der Dampf?

Wir haben am Anfange des Versuches tarirt den Glasballon + der darin befindlichen Luft. Bei der Wägung legten wir auf die Wage den Glasballon + dem Dampf (aber nicht wieder die Luft); wollen wir also das wirkliche Gewicht des Dampfes finden, so dürfen wir nicht geradezu die Tara von dem Gewichte des mit Dampf gefüllten Ballons abziehen, denn (Glas + Dampf) — (Glas + Luft) ist nicht gleich Dampf; sondern wir müssen entweder das Gewicht der Luft von der Tara abziehen oder aber zu dem des mit Dampf gefüllten Ballons hinzufügen. — Thun wir das Letztere.

$$\text{Gewicht der Luft im Ballon} = 0,35446 \text{ Grm.}$$

$$\text{Gewichtszunahme des Ballons} = 0,70800 \text{ „}$$

$$\text{Gewicht des Dampfes demnach} = 1,06246 \text{ Grm.}$$

## 3. Welchem Volum bei 0° und 760 Mm. entsprechen nun die 1,06246 Grm. Dampf?

Aus den obigen Angaben wissen wir, dass sie 295 CC. bei 244° C. und 742 Mm. entsprechen. Ehe man die Reduction nach §. 198 machen kann, ist es nothwendig, erst folgende Correctionen anzubringen:

a) 244° des Quecksilberthermometers entsprechen nach den Versuchen von Magnus 239° wirklichen oder Luftthermometergraden (siehe Tabelle 6.).

b) Nach Dulong und Petit dehnt sich das Glas, wenn man von 0° ausgeht, für jeden Centesimalgrad um  $\frac{1}{35000}$  seines Volumens

aus. Das Volum des Ballons war demnach im Augenblicke des Zuschmelzens  $295 + \frac{295 \times 239}{35000} = 297 \text{ CC.}$

Machen wir jetzt die Temperatur und Barometerstandsreduktionen, so erhalten wir durch den Ansatz:

$$760 : 742 = 297 : x$$

x (das sind CC. Dampf bei 760 Mm. und 239°) = 290 und durch die Gleichung

$$\frac{290}{1 + (239 \times 0,00366)} = x$$

x (das sind CC. bei 760 Mm. und 0°) = 154,6.

Es wiegen also nun 154,6 CC. Camphordampf von 0° und 760 Mm. 1,06246 Grm. — Folglich wiegt 1 Liter (1000 CC.) 6,87231 Grm., denn:

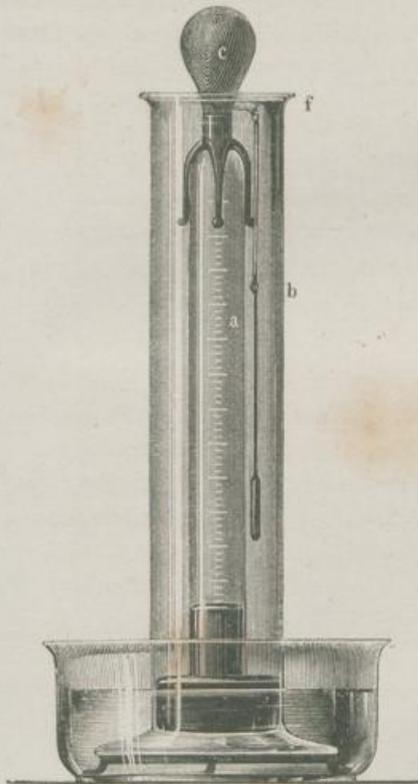
$$154,6 : 1,06246 = 1000 : 6,87231.$$

Nun wiegt aber 1 Liter Luft von 0° und 760 Mm. = 1,29366 Grm., folglich ist das specif. Gewicht des Camphordampfes = 5,312, denn

$$1,29366 : 6,87231 = 1 : 5,312.$$

Zu b. Hier mag eine gedachte Bestimmung der Dichte des Aetherdampfes als Beispiel der Berechnung dienen.

Fig. 150.



Glaskugel + Aether = 0,3445 Grm.

„ leer = 0,2040 „

Gewicht des Aethers = 0,1405 Grm.

Temperatur der Glycerinlösung  
im äusseren Cylinder 100° C.  
Specifisches Gewicht dieser Lösung  
bei 100° C. = 1.

Barometerstand = 752 Mm.

Entfernung zwischen dem Niveau  
des Quecksilbers im äusseren  
Cylinder und dem Niveau des  
Quecksilbers im inneren Cy-  
linder = 50 Mm.

Höhe der Quecksilbersäule im  
äusseren Cylinder = 60 Mm.

Entfernung vom Boden des äus-  
seren Cylinders bis zu seinem  
Rande f = 400 Mm.

Gemessenes Dampfvoluum, nach  
Ablesung der Scale aus der  
zur Röhre gehörigen Tabelle  
ersehen, = 60 CC.

Die Höhe der Glycerinlösung von  
100° und dem specif. Gewichte 1

ist somit gleich  $400 - 60 = 340$  Mm., entsprechend einer Quecksilbersäule von 25 Mm. Der Aetherdampf steht somit unter einem Drucke von  $752 + 25 - 50 = 727$  Mm. 60 CC. Aetherdampf bei  $100^{\circ}$  und 727 Mm. Druck wiegen somit 0,1405. Wir haben jetzt nur zu berechnen, wieviel 60 CC. Luft unter gleichen Umständen wiegen, um das specif. Gewicht des Aetherdampfes zu finden.

1000 CC. Luft von  $0^{\circ}$  und 760 Mm. wiegen 1,29356 Grm. Denkt man sich die 1000 CC. von  $0^{\circ}$  auf  $100^{\circ}$  erhitzt, so nehmen sie (vergl. §. 198.  $\alpha$ .) 1366,5 CC. bei 760 Mm. ein, und (vgl. §. 198.  $\beta$ .) bei 727 Mm. 1428,5 CC. Wiegen aber diese 1,29366, so wiegen 60 CC. Luft unter gleichen Umständen 0,05433 Grm.

$$\frac{0,1405}{0,05433} = 2,586, \text{ d. h. gleich der Dichte des Aetherdampfes.}$$