

des cyansauren Salzes an Kohlensäure gebunden, wenn sie nicht in der Glühhitze ihre Kohlensäure verliert.

Man kann auch die im Wasser aufgelösten und die in Wasser unlöslichen cyansauren Salze durch Chlorwasserstoffsäure zersetzen, das Ganze bis zur Trockniss abdunsten, und den Rückstand glühen, um aus der Menge des erhaltenen Chlormetalls die Zusammensetzung des Salzes zu berechnen. Die Basen, die mit der Cyansäure verbunden sind, würden sich übrigens auch nach den im Vorhergehenden angeführten Methoden aus den in Wasser aufgelösten Salzen abscheiden lassen. Die in Wasser unlöslichen cyansauren Verbindungen braucht man nur durch eine Säure aufzulösen, um in der Auflösung die Basen quantitativ zu bestimmen.

LIII. Wasserstoff.

Bestimmung des Wassers. — Die Verbindung des Wasserstoffs und Sauerstoffs, das Wasser, ist ein so außerordentlich weit verbreiteter Körper, dafs dadurch die quantitative Bestimmung desselben von der grössten Wichtigkeit wird. Die Bestimmung desselben geschieht auf verschiedene Weise; sie richtet sich nach der Natur der Körper, mit denen das Wasser verbunden ist. Die gewöhnlichste Art, das Wasser in Substanzen zu bestimmen, ist die, dafs man eine gewogene Menge derselben in einem Platintiegel glüht, wodurch das Wasser verflüchtigt wird; nach dem Erkalten wägt man den Rückstand, und findet durch den Gewichtsverlust den Wassergehalt. Diese Methode ist dann anwendbar, wenn die mit dem Wasser verbundene Substanz durch Glühen auf keine andere Weise verändert wird, als dafs sie ihr Wasser verliert.

Auf diese Weise wird der Gehalt an Krystallisationswasser in sehr vielen Salzen bestimmt. Man erwärmt den Platintiegel, in welchem das Salz abgewogen worden ist,

sehr langsam und mit aufgelegtem Deckel. Je mehr Kry-
stallisationswasser im Salze enthalten ist, um so langsamer
mufs die Erwärmung geschehen, damit durch Sprützen kein
Verlust verursacht werden kann. Ist der Wassergehalt hin-
gegen so grofs, dafs bei einer nicht starken Erhitzung das
Salz schmilzt, wie dies z. B. der Fall bei mehreren Natron-
salzen ist, so mufs das Salz im Platintiegel erst längere
Zeit höchst gelinde erhitzt werden, damit es nicht in's
Schmelzen kommt; wenn es auf diese Weise den grössten
Theil seines Wassers verloren hat, erhitzt man es nach
und nach stärker, glüht es endlich, und wägt den Tiegel.

Wird das trockne Salz im Platintiegel durch die Hitze,
welche eine Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge hervor-
bringt, nicht zersetzt, so glüht man es über der Spiritus-
lampe im Platintiegel so stark wie möglich, da in manchen
Salzen kleine Antheile von Wasser hartnäckig zurückblei-
ben, wie z. B. im arseniksauren und phosphorsauren Na-
tron. Oft indessen erleiden die Salze durch das Glühen,
wenn es zu lange anhält, eine theilweise Zersetzung, wie
z. B. viele Salze, die aus Schwefelsäure und einem Me-
talloyd bestehen; in diesem Falle darf die Hitze nur
bis zu schwachem Rothglühen gesteigert werden.

Es können indessen mehrere Salze, wenn man sie im
Platintiegel auch bei darauf gelegtem Deckel glüht, wäh-
rend sie ihr Wasser verlieren, durch den Sauerstoffgehalt
oder den Kohlensäuregehalt der atmosphärischen Luft hö-
her oxydirt oder mit Kohlensäure verbunden werden. Das
erstere ist der Fall, wenn z. B. Eisenoxydsalze, wel-
che Wasser enthalten, auf die angeführte Weise behandelt
werden; das letztere findet oft bei mehreren basischen
Salzen statt. Wenn aus diesen das Wasser verjagt wer-
den soll, legt man sie in eine kleine Retorte, um sie
während des Glühens gegen den Zutritt der atmosphäri-
schen Luft zu schützen.

Hierbei verfährt man auf folgende Weise: Man bläst
zuerst an eine Glasröhre eine Glaskugel, so dafs dadurch

ein kleiner Kolben entsteht. Es ist nöthig, dafs eine Röhre von starkem Glase hierzu genommen wird, damit das Glas der Glaskugel nicht bei der ersten Einwirkung der Hitze erweicht. Wenn der Kolben gewogen worden ist, legt man so viel von der wasserhaltigen Substanz hinein, wie man zur Untersuchung anwenden will, und reinigt die Glasröhre von allen anhängenden Theilen der Substanz durch die Fahne einer Feder; darauf bestimmt man von Neuem das Gewicht derselben, und erfährt so die Menge der Substanz, die zum Versuche verwandt wird. Wenn dies geschehen ist, zieht man die Röhre des Glaskolbens, ungefähr einen halben Zoll von der Kugel, zu einer Spitze aus, und biegt sie zugleich, so dafs dadurch eine kleine Retorte entsteht; diese wird wieder gewogen. Man bringt nun die Kugel der Retorte nach und nach zum Glühen, und verstärkt die Hitze so sehr, wie es das Glas nur ertragen kann; durch die Flamme einer kleineren Spirituslampe wird das Wasser aus dem Halse der Retorte vollständig fortgetrieben. Wenn sich in dem Halse keine neue Wasserdämpfe verdichten, wird schnell, während man fortfährt die Kugel der Retorte zu glühen, die Spitze des Halses durch die Flamme einer kleinen Spirituslampe zugeschmolzen; dies mufs jedoch so geschehen, dafs vom Glase nichts verloren geht. Hierauf läfst man das Ganze vollständig erkalten; man feilt dann die Spitze sorgfältig ab, und wägt die Retorte mit der Spitze. Der Gewichtsverlust zeigt die Menge des Wassers in der Substanz an. — Da man die Verbindung beim Ausschluß der atmosphärischen Luft hat erkalten lassen, so kann sie sich nicht höher oxydirt oder Kohlensäure angezogen haben. Da aber die Spitze der Retorte während des Glühens zugeschmolzen wurde, so ist die darin eingeschlossene Luft sehr verdünnt; würde man daher die Spitze nicht abfeilen, so würde man einen gröfseren Gewichtsverlust bekommen, und also auch einen gröfseren Wassergehalt finden, als in der Substanz wirklich enthalten ist. Es ist daher

nöthig, dafs man die Retorte sich mit Luft füllen läfst, von welcher die Substanz nach dem völligen Erkalten in den meisten Fällen nicht verändert wird.

Mehrere Salze, welche Krystallisationswasser enthalten, und deren Base zu den schwächeren gehört, verlieren, wenn sie durch die Flamme der Spirituslampe erhitzt werden, mit dem Krystallisationswasser auch einen Theil, oder oft die ganze Menge ihrer Säure, wie z. B. schwefelsaure Thonerde, schwefelsaures Eisenoxyd u. s. w. Wenn man in ihnen Base und Säure quantitativ bestimmt, so findet sich die Menge des Krystallisationswassers durch den Verlust. Man kann indessen das Gewicht des letzteren unmittelbar bestimmen, wenn man eine abgewogene Menge des gepulverten Salzes mit einem grossen Ueberschufs, etwa dem vier- bis sechsfachen des Gewichts, von frisch geglühtem Bleioxyd, das genau gewogen wird, in einem Platintiegel mengt, und damit auch überdeckt, worauf man das Gemenge erst schwach erhitzt, und dann so stark glüht, dafs das Bleioxyd beinahe schmilzt. Der Gewichtsverlust besteht in Wasser.

Die ganz genaue Bestimmung des Krystallisationswassers in Salzen ist indessen mit den grössten Schwierigkeiten verbunden. Ausser dem chemisch gebundenen Krystallisationswasser enthalten alle Salze, wenn sie aus wässrigen Auflösungen krystallisirt sind, noch mechanisch eingeschlossenes Wasser, dessen Menge gröfser oder geringer ist, je nachdem die Krystalle gröfser oder kleiner sind. Es rührt dies mechanisch eingeschlossene Wasser von mechanisch eingeschlossener Mutterlauge her. Die Menge desselben beträgt bei grossen Krystallen oft mehrere Procent; bei sehr kleinen Krystallen beträgt sie gewöhnlich nur ein halbes Procent. Man kann den grössten Theil desselben aus dem Salze entfernen, wenn man dies pulvert und bei einer Temperatur von 30 bis 40° auf Löschpapier liegen läfst. Sind indessen die Salze zum Verwittern geneigt, wie viele Natronsalze, so mufs man sie gleich,

wenn sie zerrieben sind, untersuchen, damit sie nicht auch chemisch gebundenes Wasser verlieren. Ist ein Salz geneigt zum Zerfliessen, so muß man es auf die Weise trocknen, daß man es zwischen vieles Löschpapier legt und unter einer Presse preßt. Das Löschpapier wird so oft erneuet, bis es nicht mehr feucht wird; darauf wendet man das Salz schnell zur Untersuchung an.

Sehr viele Salze haben kein Krystallisationswasser; sie enthalten aber mechanisch eingeschlossenes Wasser, wenn sie aus einer wässrigen Auflösung krystallisirt sind. Werden diese Salze durch Glühen nicht zerstört, so kann man sie, bevor man sie weiter untersucht, durch Glühen von dem mechanisch eingeschlossenen Wasser befreien; werden sie hingegen durch Glühen zersetzt, wie die wasserfreien salpetersauren Salze, so muß man sie nur stark erhitzen, um das mechanisch eingeschlossene Wasser aus ihnen zu verjagen. Gewöhnlich aber decrepitiren alle diese Salze beim Erhitzen mit großer Heftigkeit, besonders wenn die Krystalle groß sind, so daß dadurch ein großer Theil des zu untersuchenden Salzes verloren gehen kann, wenn das Glühen nicht in einem gut bedeckten Tiegel geschieht. Es wird indessen das Decrepitiren bei Weitem weniger heftig, wenn man das Salz vor dem Erhitzen so fein wie möglich zerreibt, und es in diesem Zustande an einen mäßig warmen Ort stellt.

Einige wenige Salze, die Krystallisationswasser enthalten, verlieren gleichfalls das mechanisch eingeschlossene Wasser unter Decrepitation, wenn sie erhitzt werden. Dies sind indessen nur solche Salze, die entweder nur wenig Krystallisationswasser enthalten, wie z. B. zweifach kohlen-saures Kali, oder deren Krystallisationswasser mit zur Existenz der Verbindung gehört, weshalb sie auch, wenn dies durch Erhitzen verjagt wird, eine Zersetzung erleiden, wie z. B. unterphosphorichtsaure Kalkerde.

Viele Salze, welche Krystallisationswasser enthalten, werden selbst schon beim anfangenden Glühen zersetzt,

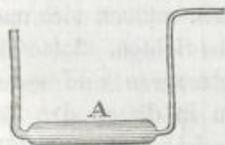
so daß in ihnen der Wassergehalt nicht durch den Gewichtsverlust gefunden werden kann, den sie beim starken Erhitzen erleiden. Einige von diesen Salzen, z. B. die salpetersauren Salze, können indessen gänzlich von ihrem Wassergehalte befreit werden, wenn man sie nur so stark erhitzt, daß die Hitze nicht bis zum Glühen geht; die Säure wird in den meisten Fällen bei einer solchen Hitze nicht zerstört.

Andere Salze hingegen, besonders die, in welchen die Basen an organische Säuren gebunden sind, können nicht so stark erhitzt werden, ohne sich dabei zu zersetzen. Man muß diese im fein geriebenen Zustande unter die Glocke der Luftpumpe neben Schwefelsäure stellen und die Luft auspumpen; wenn sie längere Zeit darunter gestanden haben, nimmt man das Gewicht derselben, und bestimmt durch den Gewichtsverlust die Menge Wasser, die sie verloren haben. Darauf stellt man sie zum zweiten Male unter die Glocke der Luftpumpe, und läßt sie wiederum längere Zeit im luftverdünnten Raume neben Schwefelsäure stehen. Hierauf wägt man sie zum zweiten Male. Stimmt das Gewicht der ersten Wägung mit dem der zweiten überein, so hatte sich schon beim ersten Austrocknen der ganze Wassergehalt des Salzes verflüchtigt. Stimmen hingegen beide Wägungen nicht überein, so wird das Salz zum dritten Male in den luftverdünnten Raum neben Schwefelsäure gestellt, und dies muß so oft wiederholt werden, bis die beiden zuletzt angestellten Wägungen nach vorher erfolgtem Trocknen übereinstimmen. Der Gewichtsverlust besteht nun in Wasser.

Manche dieser Salze behalten jedoch ihr Krystallisationswasser, oder doch einen Theil davon so hartnäckig, daß es auf diese Weise nicht davon getrennt werden kann. In vielen Fällen kann man dann die Menge des Krystallisationswassers auf folgende Weise bestimmen: Man legt eine gewogene Menge des Salzes im fein geriebenen Zustande in ein Gefäß, und setzt dies in eine Schale, die mit warmem Sande angefüllt ist. Die Tem-

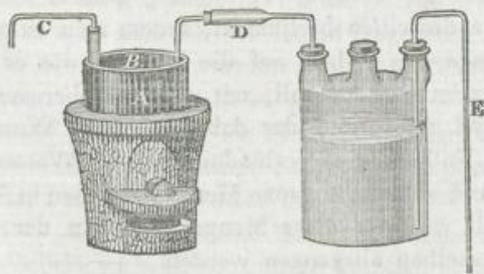
peratur des Sandes muß indessen nicht so hoch sein, daß das Salz dadurch zersetzt wird. Die Schale stellt man dann neben Schwefelsäure unter die Glocke der Luftpumpe, und pumpt die Luft schnell aus. Nach einiger Zeit bestimmt man das Gewicht des Salzes, und bringt es auf dieselbe Weise wieder unter die Glocke der Luftpumpe; wenn es hier einige Zeit gestanden hat, wird es von Neuem gewogen. Man wiederholt dies so oft, bis die beiden zuletzt angestellten Wägungen übereinstimmen.

Oft kann man das Wasser aus Substanzen nur durch lange anhaltende Hitze austreiben, welche aber, besonders bei organischen Substanzen, nicht zu sehr erhöht werden darf. Wenn diese Substanzen dabei eine große Neigung besitzen, während des Wägens Wasser wieder anzuziehen, so bedient man sich am besten folgenden Apparats, der von Liebig (Poggendorff's Annalen, Bd. XXVI. S. 679.) angegeben ist: Das Rohr *A* ist zur



Aufnahme des gepulverten Körpers bestimmt. Es ist zuerst leer, und dann mit dem zu untersuchenden Körper gewogen worden. Durch Kork wird es auf der einen Seite mit einer Glasröhre *C*, und auf der andern Seite mit einer

mit Chlorcalcium gefüllten Röhre *D* vereinigt, welche



mit einem großen mit Wasser angefüllten Gefäße verbunden ist, dessen Wasser durch einen Heber *E* abgelas-

sen werden kann. Man bringt das Rohr *A* in das eiserne Gefäß *B* in ein Bad von Wasser oder einer concentrirten Auflösung von Chlorcalcium, dessen Temperatur von 50° bis 125° erhitzt werden kann. Wenn man das Wasser durch den Heber *E* entfernt, so erneuert sich die Luft in dem Apparate *A*. Durch diese erneute Luft, verbunden mit der hohen Temperatur, gelingt es schnell, die zu untersuchende Substanz von allem Wasser zu befreien, besonders wenn man an der Röhre *C* eine mit Chlorcalcium gefüllte Glasröhre anbringt. — Statt des Gefäßes mit Wasser kann man eine kleine Luftpumpe anbringen.

Die Bestimmung des Krystallisationswassers in solchen Salzen, in denen es zur Existenz der Verbindung gehört, und die beim Erhitzen zersetzt werden, ehe sie das Wasser verlieren, ist mit vielen Schwierigkeiten verbunden. Gewöhnlich bestimmt man dann die Menge des Wassers aus den Producten der Zersetzung. Es lassen sich hierzu keine allgemeine Regeln geben, denn die Methoden, die man dann anwenden muß, müssen sich nach der Natur der Bestandtheile des Salzes richten. Salze dieser Art sind z. B. alle phosphorichtsauren und unterphosphorichtsauren Salze. Wie man in diesen den Gehalt an Wasser bestimmen muß, ist schon früher, S. 365., gezeigt worden.

In vielen andern Salzen, welche Wasser enthalten, welches zur Existenz der Verbindung gehört, kann man die Menge desselben bestimmen, indem man eine gewogene Menge des Salzes auf die Weise, wie es weiter unten gezeigt werden soll, mit einem Uebermaafs von Kupferoxyd glüht, und das dabei erhaltene Wasser bestimmt. Enthält die Verbindung aufser Wasser noch Wasserstoff, so ist die ganze Menge desselben in Wasser verwandelt worden; diese Menge muß von der ganzen Menge desselben abgezogen werden.

Aufser den Salzen enthalten noch die meisten Säuren Wasser; mit diesen ist es aber in den meisten Fällen

so fest verbunden, dafs es durch eine Hitze, bei welcher es sich sonst mit Leichtigkeit verflüchtigt, nicht davon getrennt werden kann. Es vertritt in diesen wasserhaltigen Säuren das Wasser die Stelle einer Base, und enthält auch in den meisten Fällen dieselbe Menge Sauerstoff, wie die Base, mit welcher die Säure ein neutrales Salz bildet. Man sättigt daher, um die Quantität des Wassers zu bestimmen, eine gewogene Menge der wasserhaltigen Säure mit einer Base, die damit ein wasserfreies Salz bildet; die Base verbindet sich dann mit der Säure und trennt das Wasser davon. Hierauf bestimmt man das Gewicht des erhaltenen wasserfreien Salzes; wenn nun die Menge der hinzugesetzten Base bekannt ist, so hat man nur nöthig, um den Gehalt an Wasser in der angewandten Säure zu finden, von dem gemeinschaftlichen Gewicht der Base und der wasserhaltigen Säure das des erhaltenen wasserfreien Salzes abzuziehen.

Als Base bedient man sich bei dieser Methode, in fast allen Fällen, am besten des frisch ausgeglühten Bleioxyds; es eignet sich dies besser als Erden und Alkalien hierzu, weil es nicht schnell Kohlensäure anzieht. Die abgewogene Menge der wasserhaltigen Säure löst man in Wasser auf und setzt Bleioxyd im Uebermaafs hinzu; man dampft dann Alles bis zur Trocknifs ab, und glüht den Rückstand, wenn dies geschehen kann, ohne die Säure im Bleisalze zu zerstören. Wird die Säure durch Glühen zerstört, so mufs man den Rückstand längere Zeit an einen warmen Ort hinstellen, damit sich alles Wasser daraus verflüchtigt. Was nun dieses geglühte oder getrocknete Bleisalz mit Ueberschufs an Bleioxyd weniger wiegt, als die angewandte wasserhaltige Säure und das angewandte Bleioxyd, besteht im Wasser der Säure.

Bildet die wasserhaltige Säure mit einer Base eine ganz unlösliche wasserfreie neutrale Verbindung, so braucht man blofs die Auflösung einer gewogenen Menge der wasserhaltigen Säure im Wasser mit einer Auflösung eines

Salzes dieser Base zu vermischen, um aus dem erhaltenen unlöslichen neutralen Salze die Menge des Wassers in der Säure zu finden. Es läßt sich indessen nur in den verschiedenen Verbindungen der Schwefelsäure mit dem Wasser auf diese Weise der Wassergehalt bestimmen. Man löst eine gewogene Menge der wasserhaltigen Säure in vielem Wasser auf, und setzt zu der Auflösung eine Auflösung von Chlorbaryum. Aus der Menge der erhaltenen schwefelsauren Baryterde berechnet man den Gehalt an Schwefelsäure, und findet dann leicht die Menge Wasser, die früher damit verbunden war.

Es verbinden sich zwar noch andere Säuren, z. B. Phosphorsäure, Arseniksäure u. s. w., mit Basen zu in Wasser unlöslichen Salzen, doch kann in ihnen der Wassergehalt auf diese Weise nicht gefunden werden; denn diese Säuren bilden mit einer Base mehrere in Wasser unlösliche Salze, von denen die neutrale Verbindung nicht rein, sondern sehr oft mit basischen Verbindungen gemengt niederfällt, wenn auch die aufgelöste Säure genau durch Ammoniak neutralisirt worden ist. Man müßte dann noch die Menge der Base in dem erhaltenen Niederschlage durch eine besondere Untersuchung bestimmen. Dies ist aber mit noch mehr Schwierigkeiten verknüpft, und man erhält doch nicht immer ein sehr richtiges Resultat, weil oft die entstandene Verbindung nicht ganz unlöslich in Wasser ist. Am besten ist es daher, immer in diesen Säuren nach der oben beschriebenen Methode durch Bleioxyd die Menge des Wassers zu bestimmen; man findet diese auch schon S. 260. und 340. angeführt.

Wenn in einer wasserhaltigen Säure, die im festen Zustande ist, der Gehalt an Wasser bestimmt werden soll, so braucht man nur eine gewogene Menge davon mit einer gewogenen Menge frisch geglühten Bleioxyds zu mengen und bis zum Glühen zu erhitzen, wenn die entstehende Verbindung durch das Glühen nicht zersetzt wird. Der Wassergehalt ergibt sich dann aus dem Gewichts-

verluste. Bildet die Säure mit dem Bleioxyde eine leicht schmelzbare Verbindung, was sehr häufig der Fall ist, so braucht man nur das Bleioxyd in einem Platintiegel über die Säure zu legen, und dann das Ganze vorsichtig zu erhitzen. Wird das entstandene Bleioxydsalz durch Glühen beim Zutritt der Luft etwas zersetzt, so muß der Versuch in einer Retorte angestellt werden. Man muß dann keine zu starke Hitze geben, damit das Bleioxyd das Glas nicht angreifen kann.

Auch mehrere Basen enthalten chemisch gebundenes Wasser, das aus vielen derselben nur durch starke Hitze, aus einigen aber, z. B. dem Kali und Natron, selbst durch die stärkste Hitze nicht ausgetrieben werden kann. In letztern findet man den Gehalt an Wasser auf die Weise, daß man eine gewogene Menge der wasserhaltigen Base in etwas Wasser auflöst, und dann die Auflösung mit einer Säure übersättigt, die mit der Base ein neutrales Salz bildet, das durch Glühen nicht zersetzt wird, und von welchem der Ueberschuß der hinzugesetzten Säure sich leicht verjagen läßt. Man kann sich hierzu der Schwefelsäure, oder besser noch der Chlorwasserstoffsäure bedienen, weil der Ueberschuß der Schwefelsäure vom schwefelsauren Kali oder Natron weit schwerer mit Genauigkeit vertrieben werden kann, als der Ueberschuß der Chlorwasserstoffsäure vom Chlorkalium oder Chlornatrium. Aus dem erhaltenen neutralen wasserfreien schwefelsauren Alkali, oder aus dem erhaltenen Chlorkalium oder Chlornatrium berechnet man die Menge des trocknen Alkali's, und findet so die Menge Wasser, die vorher damit verbunden war.

Es ist nicht gut möglich, noch mehrere allgemeine Methoden zur Bestimmung des Wassergehalts in den verschiedenen Verbindungen anzugeben. Im Vorhergehenden sind indessen besonders die Methoden berücksichtigt worden, nach welchen der Wassergehalt in zusammengesetzten Substanzen gefunden werden muß, wenn dies nicht

auf die gewöhnlichste Art, durch Erhitzen der Verbindung, geschehen kann.

Analyse der Mineralwasser. — Wegen der ausgebreiteten medicinischen Anwendung der Mineralwasser ist die quantitative Analyse derselben von besonderer Wichtigkeit. Es ist schon im ersten Theile dieses Werkes bemerkt worden, welche Bestandtheile man bisher in ihnen gefunden, und auf welche man eine vorzügliche Rücksicht zu nehmen hat. Der Gang der Untersuchung ist daher bei Mineralwassern, welche keine ungewöhnliche Bestandtheile enthalten, in vielen Fällen oft derselbe.

Fast auf dieselbe Weise, wie man mehrere Mineralwasser zu analysiren pflegt, werden auch die Salzsoolen, die Brunnen- und Quellwasser, so wie das Meerwasser, untersucht.

Die zu untersuchenden Mineralwasser enthalten oft viele flüchtige Stoffe aufgelöst, welche beim längeren Zutritt der atmosphärischen Luft aus ihnen theils unzersetzt entweichen, wie das Kohlensäuregas, theils durch dieselbe zersetzt werden, wie Schwefelwasserstoffgas. Von der Kohlensäure enthalten einige Mineralwasser eine solche Menge, dafs, wenn sie in gut verkorkten Flaschen aufbewahrt worden sind, oft ein Theil derselben beim Oeffnen verloren geht. Der Gehalt an gasförmigen Stoffen in solchen Mineralwassern wird auf eine besondere Weise bestimmt, von welcher weiter unten die Rede sein wird.

Bei der Analyse sehr vieler Mineralwasser, die nur eine höchst unbedeutende Menge von freien gasförmigen Stoffen enthalten, deren Menge oft nicht mehr beträgt, als Wasser beim längeren Stehen an der atmosphärischen Luft von derselben aufnimmt, nimmt man gewöhnlich bei der quantitativen Analyse auf dieselben nicht Rücksicht. Zu diesen gehören auch die Brunnenwasser, die Salzsoolen und das Meerwasser, welche alle längere Zeit mit der at-

mosphärischen Luft in Berührung gewesen sind. Bei diesen bestimmt man nur die Menge der feuerbeständigen Bestandtheile. Die Bestimmung derselben geschieht auf gleiche Weise auch bei der Analyse der Mineralwasser, welche viele freie gasförmige Stoffe enthalten.

Analyse der Mineralwasser, welche aufser freier Kohlensäure viel kohlensaure Alkalien und Erdarten aufgelöst enthalten (sogenannte alkalische Mineralwasser). Bestimmung der feuerbeständigen Bestandtheile des Mineralwassers. — Um ohne viele Umstände die zur Analyse bestimmte Menge des Mineralwassers mit großer Genauigkeit abmessen zu können, bedient man sich einer Flasche mit einem gut eingeschliffenen Stöpsel, von welcher man genau weiß, wie viel sie bei einer gewissen Temperatur destillirtes Wasser enthält, wenn der Stöpsel so aufgesetzt ist, daß keine Luftblase zurückbleibt. Man füllt dann die Flasche mit dem zu untersuchenden Mineralwasser auf gleiche Weise, und wägt die Flasche. Man erfährt dann das spezifische Gewicht des Mineralwassers. Man bedient sich derselben Flasche während der ganzen Arbeit, nicht nur um die Menge der feuerbeständigen Bestandtheile in der Quantität Mineralwasser zu erfahren, welche die Flasche faßt, sondern auch, um den einen oder den andern Bestandtheil des Wassers in einer gekannten Menge desselben einzeln zu bestimmen, wenn man eine größere Menge desselben sich verschaffen kann.

Enthält das Mineralwasser sehr viele Kohlensäure, so läßt man dasselbe in einem offenen Gefäße so lange stehen, bis sich keine Gasblase mehr an die innere Seite der Wände des Gefäßes absetzt, ehe man das spezifische Gewicht des Wassers nimmt. Oft setzt sich dabei ein Niederschlag ab, der vorzüglich aus Eisenoxyd besteht, welches durch die freie Kohlensäure zum Theil als Oxydul im Wasser aufgelöst war. — Diese Vorsicht ist noth-

wendig und muß bei jeder Menge des Mineralwassers angewandt werden, welche zur Analyse der feuerbeständigen Substanzen gebraucht wird.

a) Der Inhalt einer oder mehrerer Flaschen wird vorsichtig bis zur Trockniß abgedunstet. Dies geschieht am besten in einer Schale von Platin, die tarirt worden ist. In Ermangelung einer solchen bedient man sich einer Schale von Porcellan oder Glas. Das Abrauchen muß bei sehr gelinder Wärme geschehen; das Wasser darf während desselben nicht in's Kochen kommen. Es muß auch, wie dies bei Abdampfungen dieser Art immer geschehen muß, die Schale mit Löschpapier bedeckt sein, damit kein Staub das Wasser verunreinigen könne. — Nach dem Eintrocknen wird nach und nach die Schale stärker erhitzt, so daß sie endlich am Boden gelinde glüht. Nach dem Wägen der tarirten Schale erfährt man die Menge der feuerbeständigen Bestandtheile in einer gewissen Menge des Mineralwassers.

Die meisten Mineralwasser enthalten geringere oder größere Mengen von organischen Stoffen aufgelöst, welche Ursach sind, daß die feuerbeständigen Bestandtheile des Mineralwassers beim starken Erhitzen gebräunt oder geschwärzt werden. Es ist nicht möglich, die Menge der organischen Materie im Mineralwasser mit Genauigkeit zu bestimmen. Dampft man das Mineralwasser nur so weit ab, daß durch die Hitze die organische Materie noch nicht zerstört wird, so kann man, wegen der hygroskopischen Eigenschaft derselben, die Menge der feuerbeständigen Bestandtheile schwer bestimmen. Es ist daher am besten, den feuerbeständigen Rückstand beim Zutritt der Luft so lange zu erhitzen, bis die organische Materie fast ganz darin zerstört worden ist, wenn dieselbe nicht in zu großer Menge vorhanden ist, oder wenn es nicht von besonderem Interesse ist, die Natur derselben genau zu bestimmen. Ist dieselbe in zu großer Menge im Mineralwasser enthalten, so ist oft das Zerstören derselben durch

die Hitze schwer; auch können dabei einige unorganische Bestandtheile des Mineralwassers zersetzt werden.

Enthält das Mineralwasser sehr wenige feuerbeständige Substanzen, und muß man daher eine große Menge desselben in einer größeren Schale abdampfen, die nicht tarirt werden kann, so ist man oft genöthigt, die Bestimmung der Menge der feuerbeständigen Bestandtheile zu unterlassen, weil es sehr schwer ist, dieselben aus einer größeren Schale in einen kleinen Platintiegel zu bringen. Einige derselben setzen sich nämlich sehr fest an die Wände der Schale während des Abdampfens an, und können von denselben nicht mechanisch losgemacht werden.

In diesem Falle ist es auch selbst nicht einmal nöthig, das Mineralwasser bis zur Trocknifs abzudampfen; man braucht es nur so weit abzurauchen, bis die auflöselichen Salze anschiefen wollen.

b) Die gewogenen feuerbeständigen Substanzen, oder auch die nicht ganz bis zur Trocknifs abgedampfte Masse, werden darauf mit Wasser behandelt. Die im Wasser unlöslichen Substanzen werden auf einem möglichst kleinen gewogenen Filtrum filtrirt und ausgetüft. Sie werden darauf möglichst scharf getrocknet und gewogen. Sie bestehen vorzüglich aus Kieselsäure, aus kohlen-sauren Erdarten und Eisenoxyd, welche gewöhnlich vorher als zweifach kohlen-saure Salze im Wasser aufgelöst waren, und manchmal auch noch Phosphorsäure enthalten, oder zum Theil auch als Fluorverbindungen darin enthalten sind. — Hatte man die feuerbeständigen Bestandtheile nach dem Abdampfen des Wassers zu stark geglüht, so kann die kohlen-saure Talkerde ihre Kohlen-säure verloren haben.

c) Die Auflösung der im Wasser löslichen Salze kann bei genauen Analysen wiederum abgedampft und der trockne Rückstand geglüht werden. Es geschieht dies blofs, um das Gewicht derselben unmittelbar, und nicht nach Wägung der unlöslichen Salze, durch den Verlust zu bestimmen.

Nach dem Wägen löst man die Salze wiederum im Wasser auf. Manchmal kann dabei eine sehr unbedeutende Menge ungelöst bleiben. Es ist dies gewöhnlich Talkerde, deren Gewicht man bestimmt.

Die Flüssigkeit wird darauf vorsichtig mit Essigsäure übersättigt und wiederum bis zur Trockniss abgedampft. Hatte das alkalische Salz etwas Kieselsäure aufgelöst, so bleibt diese ungelöst zurück, im entgegengesetzten Falle löst sie sich klar auf.

In der von der Kieselsäure getrennten Flüssigkeit sind von Säuren gewöhnlich nur Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure enthalten; durch die Sättigung mit Essigsäure ist die in den löslichen Salzen enthaltene Kohlensäure verjagt worden.

Man setzt zu der Flüssigkeit eine Auflösung von essigsaurer oder salpetersaurer Baryterde, nachdem man vorher freie Essigsäure oder Salpetersäure hinzugefügt hat. Die erhaltene schwefelsaure Baryterde wird gegläht und gewogen, und darauf der Gehalt an Schwefelsäure im Mineralwasser berechnet. Es ist dies die ganze Menge dieser Säure im Mineralwasser, wenn unter den auflöslichen Salzen desselben kohlen-saures Alkali zugegen ist.

Zu der von der schwefelsauren Baryterde abfiltrirten Flüssigkeit wird darauf eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd gesetzt, um die Chlorwasserstoffsäure als Chlorsilber zu fällen, dessen Menge genau bestimmt wird. Es enthält die ganze Menge von Chlor, die im Mineralwasser enthalten ist. — Enthält das Mineralwasser eine Jodverbindung aufgelöst, so wird mit dem Chlorsilber auch Jodsilber niedergeschlagen. Bei den Analysen der Mineralwässer kann man letzteres vom Chlorsilber vermittelst Ammoniak trennen. Bei Gegenwart einer Bromverbindung wird dann auch noch Bromsilber gefällt.

Da es von Wichtigkeit ist, den Gehalt von Schwefelsäure und von Chlorwasserstoffsäure sehr genau zu bestimmen, so thut man wohl daran, wenn man eine große Men-

Menge des Mineralwassers sich verschaffen kann, diese beide Säuren in andern Mengen des Wassers zu bestimmen. Man wendet zu diesem Ende eine durch die oben erwähnte Flasche bestimmte Menge des Mineralwassers zur Bestimmung der Schwefelsäure an. Man setzt zu dem Wasser freie Chlorwasserstoffsäure, und fällt die Schwefelsäure durch eine Auflösung von Chlorbaryum als schwefelsaure Baryterde. Es ist nicht nöthig, diese Bestimmung der Schwefelsäure im Mineralwasser besonders vorzunehmen, wenn unter den auflöselichen Salzen etwas phosphorsaures Alkali zugegen ist, da, wie weiter unten gezeiget werden wird, bei Bestimmung der Phosphorsäure auch die der Schwefelsäure genau geschehen kann.

Eine andere durch die Flasche bestimmte Menge des Mineralwassers wird durch Salpetersäure sauer gemacht, und zur Bestimmung der Chlorwasserstoffsäure mit einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd versetzt.

d) In den löslichen Salzen ist die Base der Säuren gewöhnlich Natron. Es kann indessen im Mineralwasser auch Kali und selbst Lithion zugegen sein; auch können selbst sehr kleine Mengen von Phosphorsäure mit diesen Alkalien verbunden sein, obgleich bei Anwesenheit von Lithion, und besonders von Kalkerde, diese fast nur unwägbar sein können.

Man bereitet sich aus einer bestimmten Menge des Mineralwassers eine neue Menge der feuerbeständigen Bestandtheile, und behandelt diese auf die oben in b) erwähnte Weise, um die löslichen Salze von den unlöslichen zu trennen. Die Auflösung der erstern wird vermittelst Chlorwasserstoffsäure übersättigt, und um daraus die Schwefelsäure zu entfernen, dieselbe mit einer Auflösung von Chlorbaryum versetzt. Die erhaltene schwefelsaure Baryterde kann, zur Bestätigung früherer Versuche, dem Gewichte nach bestimmt werden. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit wird bis zu einem geringen Volum verdunstet, darauf in eine Flasche gethan, welche verschlos-

sen werden kann, und in derselben mit Ammoniak etwas übersättigt. Ist ein geringer Gehalt von Phosphorsäure vorhanden, so wird derselbe nach einiger Zeit in der gegen den Zutritt der Luft geschützten Flüssigkeit als phosphorsaure Baryterde gefällt werden. Man filtrirt dieselbe, so viel wie möglich gegen den Zutritt der Luft geschützt, und bestimmt das Gewicht derselben, wenn ihre Menge dazu nicht zu gering ist. Auch wenn dies nicht der Fall sein sollte, so kann man wegen der geringen Menge in derselben nicht die Phosphorsäure auf die Weise bestimmen, wie es S. 355. gezeigt worden ist. Man kann sie für basisch (vier Fünftel) phosphorsaure Baryterde halten, und den Gehalt an Phosphorsäure danach berechnen.

Die von der phosphorsauren Baryterde, wenn diese gefunden wurde, abfiltrirte Flüssigkeit wird mit einem Ueberschufs einer Auflösung von kohlensaurem Ammoniak versetzt, um die Baryterde fortzuschaffen, die von der kohlen-sauren Baryterde getrennte Auflösung wird bis zur Trocknifs abgedunstet, und der trockne Rückstand bis zur Verjagung des Chlorwasserstoff-Ammoniaks geglüht und gewogen. Er besteht aus Chlornatrium, kann aber Chlorkalium und selbst auch Chlorlithium enthalten. Man löst das geglühte Salz in Wasser, und versetzt es mit einer Auflösung von Platinchlorid oder von Natriumplatinchlorid, dampft alles bei sehr gelinder Wärme bis zur Trocknifs, und löst den Rückstand in Alkohol von 0,84 spec. Gewicht auf. Bei Gegenwart von Kali im Mineralwasser bleibt dann Kaliumplatinchlorid ungelöst zurück, aus dessen Menge die des Chlorkaliums bestimmt wird, welche man von der des Chlornatriums abzieht, dessen Menge dann richtig bestimmt wird, wenn nicht zugleich Chlorlithium in demselben vorhanden war.

e) Vermuthet man im Mineralwasser Lithion, oder hat man dasselbe bei der qualitativen Untersuchung gefunden, so müssen, da die Menge desselben in jedem Falle immer ziemlich unbedeutend ist, aus einer bestimmten gro-

fsen Menge des Mineralwassers die nach dem Abdampfen desselben erhaltenen löslichen Salze blofs zur Bestimmung des Lithions dargestellt werden. Zu der Auflösung der- selben setzt man eine Auflösung von phosphorsaurem Natron und etwas freies kohlensaures Natron, dampft das Ganze bis zur Trocknifs ab, und gewinnt das phosphor- saure Natron-Lithion auf die Weise, wie es S. 10. gezeigt worden ist. Man berechnet, wie viel Chlornatrium es entspricht, und zieht es von dem erhaltenen Gewichte des Chlornatriums ab.

Hat man nun die Menge des Natrons, so wie die der kleinen Mengen von Kali und Lithion, bestimmt, weifs man ferner die Menge der Schwefelsäure und der Chlorwasserstoffsäure im Mineralwasser, so berechnet man da- nach die Menge des schwefelsauren Natrons und des Chlornatriums, und findet dann die Menge der Kohlen- säure oder des kohlensauren Natrons aus dem Verluste. Die kleine Menge von Kali kann man als schwefelsaures Kali, und die kleine Menge von Lithion als kohlensaures Lithion berechnen; doch nur aus einer gewissen Willkühr, indem man annimmt, dafs in gemengten Salzen die stärk- sten Basen mit den stärksten Säuren verbunden sind.

f) Es ist nun noch der Gang der Untersuchung der Bestandtheile des Mineralwassers zu beschreiben, welche nach dem Abdampfen desselben im Wasser unlöslich ge- worden waren. Man löst sie in Salpetersäure auf und dampft die Auflösung bis zur Trocknifs ab. Dies mufs in einem Platintiegel geschehen, welchen man während der Verdunstung mit einer Glasplatte bedeckt hält. Bei Gegenwart von einer Fluorverbindung findet man dann das Glas etwas angegriffen, besonders wenn man es an- haucht. Man sieht dies vorzüglich, wenn man die Tro- pfen, welche sich an die Glasplatte setzen, auf derselben eintrocknet. Wenn dies nicht geschieht, kann man von der Abwesenheit einer Fluorverbindung überzeugt sein.

Die eingetrocknete salpetersaure Salzmasse wird dar-

auf mit Salpetersäure angefeuchtet und nach einer halben Stunde mit Wasser übergossen. Es bleibt dann Kieselsäure ungelöst zurück, deren Gewicht man bestimmt.

g) Die von der Kieselsäure abfiltrirte salpetersaure Auflösung wird darauf mit reinem Ammoniak übersättigt. Der dadurch entstehende gröfsere oder geringere Niederschlag wird schnell, und möglichst gegen den Zutritt der Luft sorgfältig geschützt, filtrirt.

h) In der von diesem Niederschlag getrennten Flüssigkeit wird vermittelst oxalsauren Ammoniaks die Kalkerde gefällt, welche manchmal eine Spur von Manganoxyd enthalten kann, wenn dasselbe im Mineralwasser in nicht zu unbedeutender Menge zugegen ist (S. 60.). Die oxalsaurer Kalkerde wird auf die Weise, wie es S. 17. gezeigt wurde, in kohlen saure Kalkerde verwandelt. Die Menge des Mangans in der gefällten oxalsauren Kalkerde ist indessen gewöhnlich so unbedeutend, dafs sie oft kaum, nach Auflösung der kohlen sauren Kalkerde in Chlorwasserstoffsäure, vermittelst Schwefelwasserstoff-Ammoniaks, von der Kalkerde getrennt werden kann.

Die gefällte Kalkerde kann oft noch Strontianerde enthalten. Man löst die kohlen saure Kalkerde nach dem Wägen in Salpetersäure auf, und trennt von ihr die gewöhnlich sehr kleine Menge der Strontianerde auf die Weise, wie es S. 18. angegeben ist. Es ist nothwendig, die erhaltene Strontianerde auf einen Kalkerdegehalt zu prüfen.

i) Die von der oxalsauren Kalkerde abfiltrirte Auflösung enthält die gröfste Menge der im Mineralwasser befindlichen Talkerde. Da als Säure nur Salpetersäure in der Flüssigkeit enthalten ist, so kann man dieselbe bis zur Trocknifs abdampfen, und die trockne Masse stark glühen, um die Talkerde zu erhalten. Dies könnte nicht geschehen, wenn statt der Salpetersäure Chlorwasserstoffsäure zur Auflösung des unlöslichen Rückstandes angewandt worden wäre. Man wägt die geglühte Talkerde.

Sie enthält gewöhnlich noch etwas kohlen-saures Natron, da dasselbe mit der kohlen-sauren Talkerde ein sehr schwer lösliches Doppelsalz bildet, welches beim Glühen zersetzt wird, wenn die Talkerde ihre Kohlensäure verliert. Aus demselben Grunde findet man oft bei der Wiederauflösung der im Wasser löslichen Salze etwas Talkerde, wie dies in *c)* erwähnt wurde.

Man behandelt den geglühten Rückstand mit Wasser, welches das kohlen-saure Natron auflöst, dessen Auflösung man bis zur Trocknifs abdampft, um die Menge desselben zu bestimmen. Man muß es mit Chlorwasserstoffsäure sättigen, um zu sehen, ob dadurch nicht eine kleine Menge eines zerfließlichen Salzes gebildet wird, was Anwesenheit von Talkerde in dem kohlen-sauren Natron anzeigen würde.

Die geglühte Talkerde kann noch etwas Manganoxyd enthalten, welches man, nach Auflösung derselben in Chlorwasserstoffsäure, wobei oft auch eine Spur von Kieselsäure ungelöst zurückbleibt, und Sättigung der Auflösung mit Ammoniak, durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak als Schwefelmangan zu fällen suchen muß. Die kleine Menge desselben braucht man bloß stark zu glühen und als Manganoxyd-Oxydul zu berechnen. Nach Abzug des Gewichts desselben, so wie des vom erhaltenen kohlen-sauren Natron, erhält man erst das der Talkerde.

Um sich noch mehr von der Richtigkeit der Menge der Talkerde zu überzeugen, kann man noch in der vom Schwefelmangan abfiltrirten Flüssigkeit, nachdem in ihr durch Chlorwasserstoffsäure der Ueberschufs des Schwefelwasserstoff-Ammoniaks zerstört worden ist, die aufgelöste Talkerde durch phosphorsaures Natron mit einem Zusatze von Ammoniak fällen.

k) Der Niederschlag, welcher in *g)* durch Ammoniak aus der salpetersauren Auflösung der Erden erhalten wurde, wird in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst. In dieser Auflösung ist die ganze Menge des im Mineral-

wasser enthaltenen Eisenoxyduls als Eisenoxyd enthalten; sie enthält oft noch kleine Mengen von Thonerde, von Phosphorsäure, Manganoxyd, und bei etwas reichlicher Gegenwart des letztern auch Kalkerde und etwas Talkerde, deren Menge um so größer ist, je weniger die von der Kieselsäure abfiltrirte Flüssigkeit sauer gewesen ist.

Die chlorwasserstoffsaurer Auflösung wird mit einer Auflösung von reinem Kali übersättigt und damit gekocht. Die erhaltene Fällung von Eisenoxyd wird in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, und die Auflösung, nach Sättigung derselben mit Ammoniak, durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak gefällt. Das erhaltene Schwefeleisen, das in manchen Fällen etwas Schwefelmangan enthalten kann, wird beim Zutritt der Luft stark geglüht und dadurch in Eisenoxyd verwandelt. Ist die Menge des erhaltenen Schwefeleisens indessen etwas bedeutend, so behandelt man es, um es in Eisenoxyd zu verwandeln, auf die Weise, wie es S. 67. gezeigt worden ist. Die kleine Menge des Mangans kann auf die bekannte Weise vom Eisen getrennt werden.

Die vom Schwefeleisen getrennte Flüssigkeit, die etwas Phosphorsäure und Spuren anderer Substanzen enthalten kann, wird mit Chlorwasserstoffsäure etwas übersättigt, um das in ihr befindliche Schwefelwasserstoff-Ammoniak zu zerstören, und dann nach Abscheidung des Schwefels filtrirt. In der filtrirten chlorwasserstoffsaurer Auflösung kann Ammoniak einen sehr geringen Niederschlag hervorbringen, der vorzüglich aus phosphorsaurer Kalkerde und Talkerde bestehen wird.

Die alkalische Flüssigkeit, aus welcher das Eisenoxyd abgeschieden worden ist, wird mit Chlorwasserstoffsäure übersättigt; man läßt sie darauf längere Zeit stehen und erwärmt sie, damit alle Kohlensäure aus ihr entweichen kann. Ammoniak kann dann in ihr einen geringen Niederschlag hervorbringen, der Thonerde und Phosphorsäure enthalten kann. Die Menge desselben ist

gewöhnlich so gering, daß es unmöglich ist, noch eine fernere Trennung der Bestandtheile desselben auf die Weise vorzunehmen, wie dies S. 352. gezeigt wurde. Man muß sich daher in den meisten Fällen begnügen, in denselben die Gegenwart der Phosphorsäure durch Borsäure und Eisendraht mittelst des Löthrohrs zu beweisen (S. 227. des ersten Theils), und sich überzeugen, daß außer Thonerde in demselben keine andere Base enthalten ist, was man schon daran sieht, daß der Niederschlag, mit salpetersaurer Kobaltauflösung befeuchtet und dann durch die Flamme des Löthrohrs stark erhitzt, schön blau wird.

Bei der Analyse dieses in *g*) mittelst Ammoniak erhaltenen Niederschlags kann man sich auch mit vielem Vortheile der Methode bedienen, die S. 358. erwähnt wurde. Man löst den Niederschlag in Chlorwasserstoffsäure auf, neutralisirt die Auflösung mit kohlensaurem Ammoniak, und fällt durch's Kochen das Eisenoxyd.

Ist in dem Mineralwasser eine Fluorverbindung enthalten, so ist dieselbe gewöhnlich in diesem in *g*) mittelst Ammoniak erzeugten Niederschlag enthalten, da gewöhnlich das Fluor als Fluorcalcium zugegen ist. Wenn man sich bei der qualitativen Untersuchung von der Gegenwart des Fluors im Mineralwasser überzeugt hat, so löst man zwar die durch Abdampfen im Wasser unlöslich gewordenen Bestandtheile des Mineralwassers in Salpetersäure auf, wie dies in *f*) gezeigt wurde, dampft aber dann nicht zur Erhaltung der Kieselsäure die Auflösung bis zur Trocknifs ab, sondern filtrirt die Auflösung von dem Theil der Kieselsäure ab, welcher sich in der Salpetersäure nicht aufgelöst hatte, und übersättigt sie dann durch Ammoniak. Der geglühte und gewogene Niederschlag wird in einem Platintiegel mit Schwefelsäure übergossen, wodurch Fluorwasserstoffsäure entwickelt wird, und auch wohl Kieselfluorwasserstoffsäure entweicht, wenn in dem Niederschlage Kieselsäure enthalten war. Die saure Masse wird in vielem Wasser aufgelöst, und in dieser Auf-

lösung vermittelt Ammoniak das Eisenoxyd, so wie die Phosphorsäure, die Thonerde und eine Spur von Talkerde, gefällt. Der Niederschlag wird, gegen den Zutritt der Luft geschützt, filtrirt, und dann ferner analysirt, wie es so eben gezeigt wurde. In der abfiltrirten Flüssigkeit wird aber vermittelt oxalsauren Ammoniaks die Kalkerde gefällt, welche als Fluorcalcium im Mineralwasser zugegen war.

Untersucht man ein eisenhaltiges Mineralwasser, welches in verkorkten Flaschen oder Krügen versandt worden ist, so hat ein kleiner Theil des Eisenoxyds sich mit dem Gerbstoff des Korkes verbunden und denselben schwarz gefärbt; ein anderer größerer Theil hat sich oft so fest an die innere Seite der Gefäße angesetzt, daß er durch mechanische Mittel nicht davon losgemacht werden kann. Er kann dann durch verdünnte Chlorwasserstoffsäure aufgelöst werden; auch den schwarz gefärbten Kork muß man mit etwas von dieser Säure digeriren; beide chlorwasserstoffsäure Auflösungen können dann mit der Auflösung des in *g*) durch Ammoniak entstandenen Niederschlags in Chlorwasserstoffsäure vereinigt werden.

Bei der Berechnung der im Wasser unlöslichen Bestandtheile des Mineralwassers führt man den gefundenen Fluorgehalt als Fluorcalcium an, da es als solches wahrscheinlich fast immer im Mineralwasser enthalten ist; die Kalkerde, Strontianerde und Talkerde werden als einfach kohlensaure Salze angeführt, weil sie als solche in dem im Wasser unlöslichen Rückstand enthalten sind, obgleich sie im Mineralwasser selbst als zweifach kohlensaure Verbindungen aufgelöst sind. Aus demselben Grunde auch wird der gefundene Eisen- und Mangangehalt als Eisenoxyd und Manganoxyd angeführt, obgleich beide Metalle im Mineralwasser als zweifach kohlensaure Oxydulverbindungen enthalten sind. Die erhaltene Thonerde ist als phosphorsaure oder schwefelsaure Thonerde, oder als Chloraluminium im Mineralwasser enthalten.

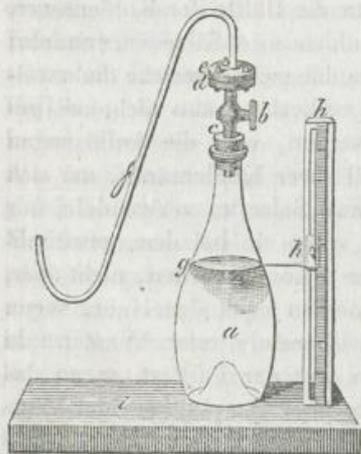
Bestimmung der flüchtigen Bestandtheile des Mineralwassers. — Es ist gewöhnlich nur Kohlensäuregas, dessen Volum in Mineralwassern bestimmt werden muß; dasselbe kann mit unbedeutenden Mengen von Sauerstoffgas und von Stickstoffgas gemengt sein. Von dem Gehalte der Mineralwasser an Schwefelwasserstoffgas wird erst später die Rede sein.

Das Volum des im Mineralwasser aufgelösten Kohlensäuregases mit Genauigkeit zu bestimmen, ist oft schwer. Die Mineralwasser, welche sehr reich daran sind, enthalten die kohlensauren Alkalien und Erden als zweifach kohlensaure Salze aufgelöst, und dann noch oft so viel freie Kohlensäure, als das salzhaltige Wasser bei der Temperatur, welche demselben eigenthümlich ist, aufzulösen vermag. Gewöhnlich bestimmt man das aufgelöste Kohlensäuregas dem Volum nach auf die Weise, daß man aus einer bestimmten Menge des Mineralwassers die gasförmigen Bestandtheile durch's Kochen austreibt. Wenn nun auch hierdurch die bloß im Wasser aufgelöste Kohlensäure aus dem Wasser ausgetrieben werden kann, so entbindet sich zu gleicher Zeit Kohlensäuregas aus den aufgelösten zweifach kohlensauren Salzen. Die zweifach kohlensauren Erden verlieren die Hälfte der Kohlensäure, indem sie sich in einfach kohlensaure Salze verwandeln; die Menge von Kohlensäure hingegen, welche die zweifach kohlensauren Alkalien verlieren, kann nicht mit gehöriger Schärfe bestimmt werden, weil die Auflösungen derselben den vierten Theil ihrer Kohlensäure, um sich in anderthalbfache kohlensaure Salze zu verwandeln, nur dann vollständig verlieren, wenn sie bei dem gewöhnlichen Druck der Atmosphäre gekocht werden, nicht aber, wenn sie dabei aufser demselben noch den einer, wenn auch nicht großen, Quecksilbersäule oder Wassersäule zu überwinden haben, wie dies der Fall ist, wenn das entweichende Kohlensäuregas über Quecksilber oder Wasser aufgefangen werden soll.

Die aus einem Mineralwasser durch längeres Kochen entbundene Kohlensäure führt man gewöhnlich bei den Analysen der Mineralwasser unter dem Namen der freien und halbgebundenen Kohlensäure an. Dieser Ausdruck hat, wie sich aus dem so eben Gesagten ergibt, etwas Unbestimmtes.

Die Menge der Kohlensäure genau zu bestimmen, welche aus einem Mineralwasser durch's Kochen ausgetrieben werden kann, wird oft, wenn das Wasser reich daran ist, dadurch schwierig, dafs, wenn eine Flasche desselben, welche mit aller Vorsicht geschöpft und verkorkt worden war, geöffnet wird, ein Theil der Kohlensäure dabei mit Heftigkeit sich entwickelt und verloren geht. Will man daher die Bestimmung der Kohlensäure im Laboratorium, entfernt von der Quelle, vornehmen, so muß das Mineralwasser auf eine eigenthümliche Weise in Flaschen gefüllt werden.

G. Bischoff (Chemische Untersuchungen der Mineralwasser zu Geilnau, Fachingen und Selters, S. 33.) bedient sich hierzu folgender Methode: In eine gläserne Flasche *a*, in welcher man, ohne dafs sie springt, Wasser über freiem Kohlenfeuer bis zum Sieden bringen kann,



wird ein gut schließender durchbohrter Korkstöpsel eingepafst, an welchem ein messingener Hahn *b* so angebracht wird, dafs ein mit demselben verbundenes Rohr *c* in die Durchbohrung des Korkes luftdicht zu stecken kommt. Der Hahn *b* ist oben mit einer messingenen Platte *d* versehen, auf welche eine zweite *e* sorgfältig aufgeschliffen ist.

Diese beiden Platten lassen sich mit dazwischen gelegtem Leder durch drei Stellschrauben luftdicht zusammenschrauben, und in einen Aufsatz der oberen Platte *e* ist die Röhre *f* gekittet.

Das Füllen dieser Flaschen mit Mineralwasser geschieht auf die Weise, daß man sie so tief wie möglich in das Wasser hineintaucht, und nachdem sie sich ungegefähr bis zu *g* angefüllt haben, sogleich mit dem Korkstöpsel, welcher sich am Hahne befindet, verschließt. Hierauf kehrt man die Flaschen um, und bringt sie nach dem Laboratorium, wo das Wasser untersucht werden soll. Es versteht sich von selbst, daß die Platte *e* mit der Röhre *f*, welche für alle mit Hähnen auf die beschriebene Weise vorgerichtete Flaschen paßt, zu Hause gelassen wird.

Was das Füllen dieser Flaschen mit Wasser betrifft, so kann man es bei einiger Uebung leicht dahin bringen, daß man zu rechter Zeit die Flasche aus dem Wasser heraufzieht, damit weder zu viel, noch zu wenig Wasser in dieselbe eindringe. Sollte man dennoch zu viel oder zu wenig Wasser geschöpft haben, so darf man natürlich weder im ersten Falle das überschüssige Wasser heraus, noch im letzteren frisches nachgießen, denn es könnte sehr leicht etwas Kohlensäuregas entweder verloren gehen, oder auch beim Ausgießen aus dem ausfließenden Wasser in den leeren Raum der Flasche zurücktreten. Man thut daher wohl, in diesem Falle das Wasser ganz auszugießen, und nachdem die Flasche mehrmals in der atmosphärischen Luft stark hin und her bewegt, auch wohl einige Male hineingeblasen worden ist, damit das während des Ausgießens in die Flasche zurückgetretene Gas gänzlich fortgetrieben werde, füllt man sie von Neuem. Diese Vorsicht darf durchaus nicht unterlassen werden, weil sonst in der Flasche Kohlensäuregas zurückbleibt, welches von dem ausgegossenen Wasser herrührt und bei der nachfolgenden Analyse mit bestimmt wird. So darf

man auch nicht vor dem Einfüllen des Wassers die Flasche mit dem Mineralwasser ausschwenken, weil sonst der eben berührte Nachtheil in einem noch höhern Grade eintritt.

Verfährt man mit der gehörigen Vorsicht, so kann der Luftraum von *g* bis *c* nichts anders als reine atmosphärische Luft enthalten, welcher sich aber auf dem Transporte, theils durch die schüttelnde Bewegung, theils durch die erhöhte Temperatur, Kohlensäuregas beimengt, das sich nach und nach aus dem Wasser entbindet, und, als zum Mineralwasser gehörig, bei der Analyse mit bestimmt werden muß.

Man sieht leicht ein, dafs auf einem auch noch so weiten Transport dieser Flaschen kein Gas verloren gehen kann, da Korkstöpsel und Hahn durch das Wasser selbst gesperrt werden, und mit dem Luftraum gar nicht in Berührung kommen. Wenn aber auch der Hahn nicht vollkommen schliefsen sollte, so können dadurch nur einige Tropfen Wasser verloren gehen. Sicherer verfährt man, wenn man noch um den Theil des Hahns, in welchem der Hahnschlüssel steckt, eine nasse Blase legt, und dieselbe mit Bindfaden stark anbindet. Zum Ueberflufs kann man auch den Korkstöpsel selbst mit Kitt überziehen.

Im Laboratorium misst man vor dem Versuche die Wassermenge der Flasche mittelst der Scale *h*, welche auf dem Brette *i* senkrecht steht, und mit dem Nonius *k*, an welchem ein Zeiger sich befindet, versehen ist. Nach Beendigung des Versuches wird das Mineralwasser ausgegossen, die Flasche mit reinem Wasser bis zum Stande des Zeigers gefüllt, und letzteres gewogen.

Während der Gasentwicklung wird die Flasche an einem schicklichen Stativ befestigt, und die Röhre *f* unter eine mit Quecksilber gefüllte graduirte Röhre oder Glocke geleitet; hierauf öffnet man den Hahn. So wie dies geschieht, entwickelt sich sogleich eine beträchtliche

Menge Gas. Man erhitzt nun nach und nach das Wasser in der Flasche durch ein untergestelltes Kohlenbecken bis zum Sieden, und hält damit so lange an, als sich noch Gasbläschen entwickeln. Kommen endlich blofs Wasserdünste, so zieht man die Röhre *f* aus dem Quecksilberapparat heraus, und bringt sie in ein mit siedend heissem Wasser gefülltes Gefäß. Da wegen der Dicke des Glases der Flasche die Wärme lange zurückgehalten wird, so siedet das Wasser noch längere Zeit fort, und das in der unteren Krümmung der Röhre *f* befindliche Quecksilber bleibt eben so lange ruhig stehen und sperrt das zurückgebliebene Gas. Man kann daher ganz unbesorgt die Röhre *f* aus dem Quecksilber herausnehmen und ohne die Mündung zu verschliessen in das nebenstehende Wasser bringen. So wie endlich die Wasserdünste sich verdichten, so schiebt die äufsere Luft das Sperrungswasser durch die Röhre *f* in die Flasche, und es bleibt gewöhnlich nur ein sehr kleines Luftbläschen zurück, das gemessen wird. Auch wenn das sperrende Wasser nicht ganz kochend heifs ist, so zerspringt doch die Flasche bei gehöriger Vorsicht nicht.

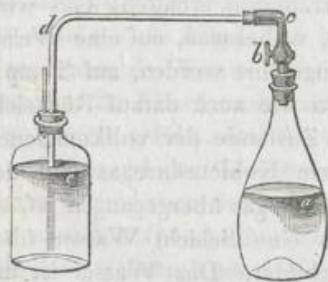
Bei diesem Verfahren kann freilich nicht, wie man sonst gewöhnlich zu thun pflegt, die als Gasentwickelungsgefäß dienende Flasche ganz mit Wasser angefüllt werden, denn in diesem Falle würde dieselbe auf dem Transport höchst wahrscheinlich zersprengt werden.

Das in dem Quecksilberapparat erhaltene Gas wird nach dem Erkalten gemessen, wobei man, auf eine Weise, wie es weiter unten wird angeführt werden, auf Temperatur und Barometerstand, so wie auch darauf Rücksicht nimmt, dafs das Gas in dem Zustande der vollkommenen Feuchtigkeit ist. Da mit dem Kohlensäuregas und der atmosphärischen Luft viel Wassergas übergegangen ist, so hat sich nach dem Erkalten eine Schicht Wasser über der Quecksilberoberfläche gebildet. Das Wasser ist mit Kohlensäure gesättigt. Man begeht keinen grofsen Fehler,

wenn man annimmt, daß das Wasser ein gleiches Volum Kohlensäuregas aufgelöst hat. Man kann allenfalls die Höhe der Wasserschicht, welche über der Quecksilberoberfläche steht, messen, um den Druck, welchen dieselbe auf das Gas ausübt, in Rechnung zu bringen. Das Gasbläschen, welches nach dem Versuch in der Flasche zurückblieb, wird zu diesem Gasvolum hinzugerechnet. Man läßt darauf das Kohlensäuregas durch Kalihydrat absorbiren. Der Rückstand des Gases besteht gewöhnlich nur aus atmosphärischer Luft; man kann das Volum derselben, welches vielleicht im Mineralwasser enthalten war, auf die Weise bestimmen, daß man das bekannte Volum gc der Flasche a abzieht von dem Volum der nach Absorption des Kohlensäuregases erhaltenen atmosphärischen Luft.

Wenn man übrigens den Gehalt eines Mineralwassers an atmosphärischer Luft, oder vielmehr an Sauerstoff und Stickstoff ganz genau bestimmen will, vorzüglich wenn man vermuthet, daß diese beiden Gasarten im Mineralwasser nicht in dem Verhältniß, wie in der atmosphärischen Luft, enthalten sind, so ist es am zweckmäßigsten, die Flasche ganz mit dem zu untersuchenden Mineralwasser anzufüllen. Es ist indessen wohl nie der Fall, daß es von Interesse sein könnte, diese Untersuchung anzustellen.

Will man die durch's Kochen aus einem Mineralwasser sich entwickelnde Kohlensäure nicht dem Volum,



sondern dem Gewichte nach bestimmen, so kann man sich, nach Mohr, des so eben beschriebenen Verfahrens mit einigen Abänderungen bedienen. Die zur Füllung des Mineralwassers bestimmte Flasche a wird in diesen

Füllen ebenfalls mit einem Korke versehen, welcher durchbohrt ist, und an welchem ein messingener Hahn *b* auf dieselbe Weise angebracht ist, wie bei der Vorrichtung, welche S. 554. abgebildet ist. Dieser Hahn *b* ist mit einer rechtwinklicht gebogenen Hülse *c* versehen, in welcher bei dem Versuche, mittelst eines durchbohrten Korkes, eine rechtwinklicht gebogene Glasröhre *d* angebracht werden kann. Man füllt die Flasche mit dem Mineralwasser an der Quelle auf die oben beschriebene Weise.

Zur Bestimmung der Kohlensäure bringt man darauf die rechtwinklicht gebogene Röhre *d* an, und leitet sie durch einen durchbohrten Kork in eine Flasche *e*, die eine Auflösung von Chlorcalcium oder Chlorbaryum, zu welcher Ammoniak gesetzt worden ist, enthält. Die Flasche *e* ist verkorkt, um den Zutritt der Kohlensäure aus der atmosphärischen Luft zu erschweren. Das Verkorken geschieht indessen entweder nicht vollkommen, oder man bringt durch den Kork noch eine dünne offene Glasröhre an. Der Hahn der Flasche wird darauf sehr vorsichtig umgedreht, damit das Kohlensäuregas nicht mit einem Male zu heftig aus der Flasche dringt, wodurch leicht ein Theil desselben unabsorbirt von der Flüssigkeit in der Flasche *e* entweichen könnte. Man legt dann vorsichtig Kohlenfeuer unter die Flasche *a*, und bringt das Mineralwasser bis zum Kochen, in welchem man es etwas länger als eine Viertelstunde erhält.

Man hebt darauf die Flasche *a* mit der Glasröhre *d*, welche schnell abgospült werden muß, auf, und bringt letztere in ein daneben stehendes Glas, welches bis zum Kochen erhitztes Wasser enthält. Wenn das Wasser in der Flasche *a* erkaltet, fällt diese sich allmählig vollständig mit Wasser. Es bleibt nur eine unbedeutende Luftblase zurück, welche wohl vernachlässigt werden kann, weshalb eigentlich besser wohl dieses Füllen der Flasche

mit heißem Wasser unterlassen werden kann; besonders wenn der Inhalt noch zu quantitativen Versuchen angewandt werden soll.

Die Flasche *e* wird nach dem Versuch sogleich verkorkt, und darauf eine Zeit lang stark erwärmt, weil sich erst durch's Erwärmen die kohlensaure Kalkerde oder Baryterde ausscheidet. Wenn sich die darin gebildete kohlensaure Kalkerde vollständig abgesetzt hat, wird sie schnell filtrirt und mit warmen Wasser ausgesüßt. Während des Filtrirens wird der Zutritt der atmosphärischen Luft so viel wie möglich sorgfältig abgehalten. Das Ausfüßen muß nicht zu lange fortgesetzt werden, da die kohlensaure Kalkerde und die kohlensaure Baryterde nicht ganz unlöslich im Wasser sind. Sollte etwas der kohlensauren Erde zu fest sich an die Wände der Flasche gesetzt haben, daß es nicht mechanisch gut davon zu trennen ist, so bringt man, nachdem die Flasche sehr oft mit Wasser ausgespült worden ist, etwas Chlorwasserstoffsäure hinein, löst die kohlensaure Erde dadurch auf, fällt sie aus der sauren Auflösung warm durch kohlensaures Ammoniak, und bestimmt die Menge der erhaltenen kohlensauren Erde gemeinschaftlich mit der größeren zuerst erhaltenen Menge derselben. Ist dieselbe kohlensaure Kalkerde, so werden beim Glühen derselben die Vorsichtsmaafsregeln beobachtet, die S. 17. angeführt worden sind. Aus dem Gewichte der kohlensauren Erde berechnet man das Gewicht oder Volum Kohlensäure.

Es ist schon oben, S. 553., angeführt worden, daß man nicht mit Sicherheit wissen kann, wie viel Kohlensäure die im Mineralwasser enthaltenen zweifach kohlensauren Alkalien durch's Kochen verloren haben. Will man daher mit Bestimmtheit die ganze Menge der Kohlensäure im Mineralwasser wissen, so ist es nöthig, dieselbe nach dem Kochen noch zu bestimmen. Man kann dazu das gekochte Mineralwasser anwenden, nachdem sich die Flasche, in welcher der Versuch geschah, mit destil-

lirtem

lirtem Wasser angefüllt hat. Man filtrirt von demselben zuerst den durch's Kochen entstandenen Niederschlag ab, der aus kohlensaurer Kalkerde, kohlensaurer Talkerde, Eisenoxyd u. s. w. besteht. Zu der filtrirten Flüssigkeit setzt man darauf eine Auflösung von Chlorcalcium und freies Ammoniak. Die entstandene kohlensaure Kalkerde wird, gegen den Zutritt der Luft geschützt, filtrirt. Wenn das Mineralwasser viel schwefelsaures Alkali enthält, so kann der Niederschlag der kohlensauren Kalkerde auch noch schwefelsaure Kalkerde enthalten. Will man diese nicht durch langes Aussüßsen von der kohlensauren Kalkerde trennen, so kann man, nach Bestimmung des Gewichtes derselben, dieselbe mit einer Mischung von Chlorwasserstoffsäure und Alkohol behandeln, wodurch die schwefelsaure Kalkerde ungelöst bleibt, welche mit Spiritus ausgewaschen werden muß. Man bestimmt das Gewicht derselben, und erfährt dadurch das der kohlensauren Kalkerde, aus welchem man das der Kohlensäure berechnet.

Verwickelter wird diese Untersuchung, wenn in dem Mineralwasser noch phosphorsaures Alkali enthalten ist, denn dann enthält der vermittelt einer Auflösung von Chlorcalcium und Ammoniak hervorgebrachte Niederschlag, außer kohlensaurer und schwefelsaurer Kalkerde, noch phosphorsaure Kalkerde. Es ist dies aber nur sehr selten der Fall. Wenn kohlensaure Kalkerde im Mineralwasser enthalten ist, so kann die Menge des phosphorsauren Alkali's nur so gering sein, daß sie fast vernachlässigt werden kann.

Wenn man zur Bestimmung der Kohlensäure, statt einer Auflösung von Chlorcalcium, Chlorbaryum anwendet, so hat man in dem erzeugten Niederschlage, außer kohlensaurer Baryterde, die ganze Menge der im Mineralwasser enthaltenen Schwefelsäure als schwefelsaure Baryterde, welche durch bloße Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure leicht von der kohlensauren Baryterde ge-

trennt werden kann. Die kohlensaure Baryterde ist im Wasser zwar nicht ganz unauflöslich; da dies aber auch bei der kohlensauren Kalkerde nicht der Fall ist, so verdient die Auflösung des Chlorbaryums hierbei vor der des Chlorcalciums den Vorzug.

Man kann ohne viele Mühe den ganzen Gehalt der Kohlensäure in einem Mineralwasser, ohne einen Theil davon im gasförmigen Zustande zu bestimmen, auf die Weise finden, daß man zu einem bestimmten Volum desselben Ammoniak setzt, und darauf, ohne vorher zu filtriren, durch eine Auflösung von Chlorcalcium oder Chlorbaryum die Kohlensäure auf die so eben beschriebene Weise als kohlensaure Kalkerde oder Baryterde bestimmt. Ein gleiches Volum des Wassers wird darauf gekocht, der dadurch entstehende Niederschlag von kohlensauren Erden und Eisenoxyd seinem Gewichte nach bestimmt, und dasselbe von dem Gewichte der durch Chlorcalcium oder Chlorbaryum erzeugten Fällung abgezogen.

Analyse der Mineralwasser, welche geringe Mengen kohlensaurer Alkalien, und die Erdrarten weniger als kohlensaure, sondern größtentheils als leichtauflösliche Salze enthalten (Salinische Mineralwasser). — Diese enthalten weniger freie Kohlensäure oder andere flüchtige Bestandtheile, deren Menge auszumitteln von Wichtigkeit ist. Man bedient sich zur Bestimmung des specifischen Gewichtes des Wassers, und um bestimmte Mengen davon schnell mit Genauigkeit abmessen zu können, derselben Flaschen, von denen oben, S. 541., die Rede war.

Der Gang der Analyse kann auch bei der Analyse dieser Mineralwasser dem oben beschriebenen ähnlich sein. Häufig aber pflegt man vermittelst Alkohol die leicht auflöslichen Salze von den schwer auflöslichen und im Alkohol unauflöslichen zu trennen, eine Methode, die aus später anzuführenden Gründen nicht sehr zu empfehlen ist.

Man dampft zuerst mit derselben Vorsicht, wie es

oben, S. 542., angegeben worden ist, eine bestimmte Menge des Mineralwassers bis zur Trocknifs ab, um die Menge der feuerbeständigen Bestandtheile derselben zu bestimmen.

Wenn hierbei eine zu starke Hitze gegeben wird, so wird, wenn Chlormagnesium im Wasser enthalten ist, dasselbe unter Entwicklung von Chlorwasserstoffsäure theilweise zersetzt. Wenn man mit Genauigkeit die Menge der feuerbeständigen Bestandtheile bestimmen will, so thut man in diesem Falle am besten, den trocknen Rückstand beim Zutritt der Luft bis zur dunklen Rothglühhitze zu erhitzen, bis dafs der Extractivstoff des Wassers zerstört worden ist, was indessen sehr schwer, wenn die Menge desselben bedeutend ist. Da gewöhnlich die ganze Menge der Talkerde im Mineralwasser als Chlormagnesium enthalten ist, so berechnet man, wie vielem Chlormagnesium die im unlöslichen Rückstand gebliebene Talkerde entspricht, und vermehrt danach das Gewicht der feuerbeständigen Bestandtheile. — Hierbei wird aber jeder Fehler bei der Bestimmung der Talkerde auf das Chlor übertragen, und es ist nicht möglich mit sehr grofser Genauigkeit die Menge der feuerbeständigen Bestandtheile im Wasser zu finden.

Wenn Thonerdesalze im Mineralwasser enthalten sind, so verlieren auch diese einen Theil ihrer Säure und werden im Wasser unlöslich.

Man findet indessen die Menge der festen Bestandtheile, nach Mohr, auf die Weise genau, dafs man während des Abdampfens des Wassers eine gewogene Menge von geschmolzenem kohlen-sauren Natron zum Wasser hinzufügt. Indem sich dasselbe auflöst, fällt es die Kalkerde und Talkerde im kohlen-sauren Zustande; das Wasser erhält dadurch die Zusammensetzung eines alkalischen Mineralwassers, und kann nach derselben Methode wie dieses analysirt werden. Die Menge des hinzugesetzten kohlen-sauren Natrons mufs hinreichend sein, um das Chlor-

magnesium und Chlorcalcium vollständig zu zersetzen. Die eingetrocknete und schwach geglühte Masse giebt, nach Abzug des hinzugesetzten kohlensauren Natrons, die Menge der feuerbeständigen Bestandtheile des Wassers. Ist die Menge des Chlormagnesiums im Wasser groß, so muß berücksichtigt werden, daß beim Glühen der trocknen Masse die entstandene kohlensaure Talkerde durch's Glühen einen Theil oder alle Kohlensäure verloren haben kann. Enthalten die salinischen Wasser kohlensaure Erden und Eisenoxydul aufgelöst, so darf der Zusatz des kohlensauren Natrons erst nach Abscheidung derselben statt finden, wenn man sie allein bestimmen will. Beabsichtigt man dieses hierbei nicht, so dampft man nach dem Zusatze des kohlensauren Natrons sogleich alles zur Trocknifs.

Bei solchen salinischen Mineralwassern, welche nicht sehr reich an Chlormetallen sind, kann man nun die Analyse gerade so fortsetzen, wie dies bei den alkalischen Wassern angegeben ist. Bisweilen enthalten dieselben aber so viele Chlormetalle, daß die Bestimmung des Chlors mit einer besondern Menge des Wassers vorgenommen werden muß, weil man durch die Quantität des Wassers, welche nothwendig ist, um die in kleiner Menge vorkommenden Substanzen zu bestimmen, einen zu großen Niederschlag von Chlorsilber bei der Bestimmung des Chlors erhalten würde.

Die Methode, deren man sich bedienen kann, um in den feuerbeständigen Bestandtheilen des salinischen Wassers durch Alkohol die leicht auflösllichen Salze von den schwer auflösllichen und im Alkohol unauflösllichen zu trennen, ist folgende:

a) Der Rückstand des Mineralwassers (das ohne Zusatz von kohlensaurem Natron abgedampft worden ist) wird mit ungefähr der sechsfachen Menge Alkohol von 0,833 spec. Gewicht längere Zeit digerirt. Man befördert die Einwirkung desselben auf die Salzmasse, wenn

man letztere vorher mit gehöriger Vorsicht fein gerieben hat. Das Gefäß wird dabei mit einer Glasplatte bedeckt, um so viel wie möglich die Verdampfung des Weingeistes zu verhindern.

Die alkoholische Auflösung wird darauf durch ein gewogenes Filtrum filtrirt. Man spült mit Alkohol von der Schale alles Unaufgelöste auf das Filtrum, und sucht das, was sich fest an die Wände derselben angesetzt hat, so gut es sich thun läßt, vermittelst der Fahne einer Feder, oder auch durch Reiben mit dem Finger, wegzubringen. Das Unaufgelöste wird mit heißem Alkohol ausgewaschen, bis sich nichts mehr darin auflöst.

Der Alkohol löst vorzüglich die Chlorverbindungen des Mineralwassers auf, namentlich Chlorcalcium, Chlormagnesium, wenn letzteres durch zu starkes Erhitzen nicht darin unlöslich geworden ist; ferner auch Chlorkalium und Chlornatrium. Unaufgelöst vom Alkohol bleiben die schwefelsauren und auch die kohlen-sauren Salze der Alkalien und der Erdarten.

Da Chlorkalium und Chlornatrium weit schwerer im Alkohol, besonders wenn derselbe sehr stark ist, aufgelöst werden, als Chlorcalcium und Chlormagnesium, so pflegt man auch wohl den feuerbeständigen Rückstand des Mineralwassers zuerst mit absolutem Alkohol zu behandeln, in der Absicht, um bloß Chlorcalcium und Chlormagnesium aufzulösen, und Chlornatrium und Chlorkalium unauflöst zurückzulassen, welche darauf durch Behandlung mit Alkohol von 0,833 spec. Gewicht aufgelöst werden. Hierbei kann man es indessen nicht vermeiden, daß nicht Chlornatrium auch gemeinschaftlich mit dem Chlorcalcium und dem Chlormagnesium aufgelöst werde.

War der Rückstand des Mineralwassers nicht gegläht, sondern war letzteres vorsichtig bei gelinder Hitze bis nahe zur Trockenheit abgedampft worden, so wird durch den Alkohol auch ein großer Theil der im Mineralwasser enthaltenen organischen Substanz aufgelöst.

b) Die alkoholische Auflösung der Salze wird vorsichtig bis zur Trocknifs abgedampft, und die Menge des feuerbeständigen Rückstandes bestimmt. Man behandelt ihn darauf mit Wasser. Er löst sich ganz darin auf, wenn das im Alkohol aufgelöste Chlormagnesium nicht wiederum durch zu starkes Eintrocknen zum Theil zersetzt worden ist. Es bleiben auch oft Antheile einer organischen Materie, harziger Natur, zurück, wenn diese nicht, nach dem Abdampfen des Mineralwassers, beim Glühen des feuerbeständigen Rückstandes verbrannt worden sind.

Die Auflösung wird mit etwas Salpetersäure sauer gemacht und mit einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd versetzt, um alles Chlor als Chlorsilber zu fällen. Sollte im Mineralwasser eine Brom- oder Jodverbindung enthalten gewesen sein, so enthält das Chlorsilber Brom- oder Jodsilber, das von ersterem getrennt werden kann.

Der Ueberschuß des hinzugesetzten Silberoxyds wird darauf mittelst eines Stromes von Schwefelwasserstoffgas als Schwefelsilber gefällt. Die von demselben abfiltrirte Flüssigkeit wird durch längeres Erhitzen vom aufgelösten Schwefelwasserstoffgas befreit, darauf mit Ammoniak gesättigt, und mittelst einer Auflösung von oxalsaurem Ammoniak die Kalkerde gefällt und bestimmt.

Die von der oxalsauren Kalkerde getrennte Flüssigkeit wird bis zur Trocknifs abgedampft, und der trockne Rückstand in einem Platintiegel so lange geglüht, bis die salpetersauren Salze vollständig zerstört worden sind. Es ist gut, nach dem Glühen ein Stückchen kohlensaures Ammoniak in den Tiegel zu legen und dann wiederum stark zu glühen. Der Rückstand besteht aus Talkerde, so wie aus kohlensaurem Natron und kohlensaurem Kali, wenn Kali im Mineralwasser vorhanden ist.

Der gewogene geglühte Rückstand wird mit Wasser behandelt, welches die kohlen-sauren Alkalien auflöst und die Talkerde ungelöst zurückläßt. Man bestimmt die Menge derselben, und darauf die der Alkalien, welche,

wenn beide zugegen sind, nach der Methode getrennt werden, welche S. 5. angegeben ist.

c) Das, was vom feuerbeständigen Rückstand des Mineralwassers in a) vom Alkohol nicht aufgelöst wurde, wird mit warmem Wasser behandelt, so lange dasselbe etwas auflöst. Es werden vom Wasser besonders schwefelsaure Salze aufgelöst, als: schwefelsaures Natron, und oft auch schwefelsaures Kali, schwefelsaure Talkerde und schwefelsaure Kalkerde. Wenn von letzterer eine bedeutende Menge vorhanden ist, so wird eine große Menge Wasser zur Auflösung erfordert.

Die Auflösung wird durch so viel Essigsäure sauer gemacht, daß dadurch bei der Uebersättigung mit Ammoniak keine Fällung von Talkerde entsteht. Zu der etwas überschüssiges Ammoniak enthaltenden Flüssigkeit wird eine Auflösung von oxalsaurem Ammoniak hinzugefügt, um die Kalkerde zu fällen.

Die von der oxalsauren Kalkerde getrennte Flüssigkeit wird durch Essigsäure sauer gemacht, und aus derselben vermittelt einer Auflösung von essigsaurer Baryterde die Schwefelsäure als schwefelsaure Baryterde gefällt, deren Menge bestimmt wird.

Die von der schwefelsauren Baryterde abfiltrirte Auflösung wird bis zur Trockniß abgedampft, und der trockne Rückstand so lange geglüht, bis die darin enthaltene Essigsäure zerstört worden ist. Die geglühte Masse wird mit Wasser behandelt, welches die kohlen-sauren Alkalien auflöst, und Talkerde, so wie kohlen-saure Baryterde unauflöst zurückläßt. Die Auflösung der Alkalien wird bis zur Trockniß abgedampft, um die Menge derselben zu bestimmen. Man trennt die Alkalien darauf nach der Methode, welche S. 5. angegeben ist.

Das, was das Wasser nicht aufgelöst hat, wird mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt; man trennt die unauflöste schwefelsaure Baryterde, welche man fortwirft, von der Auflösung der schwefelsauren Talkerde, welche

bis zur Trocknifs abgedampft und deren Menge bestimmt wird.

d) Der Rückstand, der weder vom Alkohol noch vom Wasser gelöst wird, wird mit Salpetersäure behandelt, wobei gewöhnlich Kieselsäure ungelöst zurückbleibt. Man dampft das Ganze in einer Platinschale bis zur Trocknifs ab, befeuchtet die trockne Masse mit Salpetersäure, und behandelt sie nach einiger Zeit mit Wasser, wobei die Kieselsäure ungelöst zurückbleibt. Die von der Kieselsäure abfiltrirte salpetersaure Auflösung kann enthalten: Talkerde, Kalkerde, manchmal auch Strontianerde, welche als kohlensaure Salze im Rückstand enthalten waren. Wenn in dem Mineralwasser viel Chlormagnesium enthalten ist, und der Rückstand sehr stark erhitzt wurde, so kann der Talkerdegehalt in der salpetersauren Auflösung oft bedeutend sein; sie enthält dann auch noch Chlorwasserstoffsäure. In einigen Fällen enthält die salpetersaure Auflösung auch Phosphorsäure, Fluorcalcium, Thonerde, theils wenn diese an Phosphorsäure gebunden ist, theils auch, wenn die Thonerdesalze des Mineralwassers im trocknen Rückstand zu stark erhitzt worden sind, Eisenoxyd, Manganoxyd. Man untersucht diese Auflösung, wie die salpetersaure Auflösung des unlöslichen Rückstandes des kohlensäurehaltigen Mineralwassers, auf die Weise, wie es oben, S. 547., in *f)* angegeben ist.

Diese Behandlung der salinischen Mineralwasser durch Alkohol bietet grofse Schwierigkeiten dar, und giebt dessen ungeachtet keine genaue Resultate. Besser ist es, den feuerbeständigen Rückstand blofs durch Wasser in lösliche und unlösliche Bestandtheile zu trennen, wozu freilich eine bedeutende Menge von Wasser erforderlich wäre, wenn die Menge der schwefelsauren Kalkerde im Wasser bedeutend ist. In der wäfsrigen Auflösung bestimmt man dann die Mengen von Chlor, Schwefelsäure, und die der Basen auf die Weise, wie es oben, S. 544., gezeigt worden ist.

Hat man bei der qualitativen Untersuchung eines Mineralwassers, oder vielmehr eines Brunnenwassers, Salpetersäure in demselben gefunden, so ist die quantitative Bestimmung derselben schwer. Hat man den abgedampften Rückstand des Wassers mit Alkohol behandelt, so sind gewöhnlich die salpetersauren Salze des Wassers von demselben aufgelöst worden; enthält indessen dasselbe Kali, so ist salpetersaures Kali in dem vom Alkohol nicht gelösten Rückstand enthalten.

Wenn man in den Salzen des Wassers die Basen, so wie den Gehalt an Schwefelsäure und an Chlor bestimmt und berechnet hat, wie viel diese an Basen aufnehmen, um neutrale Salze zu bilden, so kann man die Menge der Salpetersäure auf die Weise finden, daß man annimmt, der Ueberschufs der Basen sei an Salpetersäure gebunden. Will man die Mengen derselben unmittelbar bestimmen, so muß man aus einer Auflösung der Salze den Chlorgehalt durch eine Auflösung von schwefelsaurem Silberoxyd fällen, nach Abscheidung des Chlorsilbers die Flüssigkeit behutsam abdampfen, und die concentrirte Auflösung mit Schwefelsäure auf die Weise behandeln, wie es S. 520. angegeben ist.

Analyse der schwefelhaltigen Mineralwasser. — Bei der Analyse der Mineralwasser, welche freies Schwefelwasserstoffgas oder ein auflösliches Schwefelmetall enthalten, welches mit Schwefelwasserstoffgas ein wasserstoffschwefliges Schwefelsalz bildet (Hepatische Mineralwasser), bestimmt man zuerst die Menge des Schwefels, die sowohl im Schwefelwasserstoff, als auch im Schwefelmetall enthalten ist. Dies geschieht dadurch, daß man zu einer bestimmten Menge des Mineralwassers eine Auflösung eines Metalloxyds setzt, welches ein unlösliches Schwefelmetall bildet. Man wählt dazu entweder eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd, von essigsaurem Bleioxyd, oder von schwefelsaurem Kupferoxyd.

Bestimmt man die Menge des Schwefels im Mineral-

wasser durch eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd, so muß zu letzterer ein Ueberschuß von Ammoniak gesetzt werden, welches verhindert, daß mit dem Schwefelsilber nicht auch Chlorsilber niederfalle, sondern, bei Anwesenheit von Jodverbindungen, nur Jodsilber, wenn durch das Ammoniak selbst nicht ein Niederschlag im Mineralwasser entsteht. Ist dies der Fall, so kann man vor dem Zusatz von salpetersaurer Silberoxydauflösung zum Mineralwasser Ammoniak setzen, den entstandenen Niederschlag abfiltriren, und dann vermittelt Silberoxyd Schwefelsilber fällen. Nachdem sich dasselbe gut abgesetzt hat, kann es auf einem gewogenen Filtrum gesammelt und seiner Menge nach bestimmt werden, woraus man die des Schwefels im Mineralwasser berechnet.

Wendet man zur Bestimmung des Schwefels eine Auflösung von essigsäurem Bleioxyd an, zu welcher man freie Essigsäure gesetzt hat, so wird neben dem Schwefelblei auch schwefelsaures Bleioxyd und auch vielleicht Chlorblei gefällt. — Wird eine Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd angewandt, so wird zwar außer Schwefelkupfer nichts gefällt, wenn man die Kupferoxydauflösung mit einer freien Säure versetzt hat; da aber das Schwefelkupfer beim Filtriren sich leicht etwas oxydirt, so kann man die Menge desselben nicht so genau bestimmen, wie die des Schwefelsilbers, weshalb wohl die Anwendung der salpetersauren Silberoxydauflösung zur Bestimmung des Schwefels im Mineralwasser den Vorzug verdient.

Wenn man in einem bestimmten Theile des Mineralwassers auf diese Weise die Schwefelmenge bestimmt hat, so bestimmt man in einem anderen Theile desselben die feuerbeständigen Bestandtheile, und untersucht diese nach den oben beschriebenen Methoden. Während des Eindampfens zersetzt sich das im Mineralwasser enthaltene auflösliche Schwefelmetall, worauf Rücksicht genommen werden muß.

fr. 788.

Die Mineralwasser, welche kohlen saure Alkalien enthalten, enthalten kein freies Schwefelwasserstoffgas, sondern ein auflösliches Schwefelmetall. Enthalten aber die Mineralwasser zweifach kohlen saure Alkalien, freie Kohlensäure und ein auflösliches Schwefelmetall, so wird aus ihnen, durch Erhitzung in einer Retorte, neben Kohlensäuregas auch Schwefelwasserstoffgas entwickelt.

Enthält ein Mineralwasser neben freier Kohlensäure auch freies Schwefelwasserstoffgas, so werden beide durch Erhitzung des Wassers in einer Retorte ausgetrieben, und das Volum beider gemeinschaftlich bestimmt. Man läßt darauf das Schwefelwasserstoffgas durch eine Auflösung von essigsauerm Bleioxyd, zu welcher freie Essigsäure gesetzt worden ist, absorbiren, und dann das Kohlensäuregas vermittelt Kalihydrat. Dann bleibt gewöhnlich Stickstoffgas zurück, welches bisweilen noch mit einer äußerst geringen Menge von Sauerstoffgas gemengt sein kann.

Wenn man die entwickelten Gasarten über Quecksilber aufgefangen hat, so ist es nöthig, das Schwefelwasserstoffgas sehr bald nach Bestimmung des Volums des Gasgemenges absorbiren zu lassen, weil es bei langer Berührung mit dem Quecksilber von demselben langsam zersetzt wird, indem, unter Bildung von Schwefelquecksilber, Wasserstoffgas frei wird.

Mit den Mineralquellen, welche viel freie Kohlensäure und Schwefelwasserstoffgas enthalten, strömt gewöhnlich ein Gas hervor, dessen Menge oft so bedeutend ist, daß das Wasser fortwährend zu kochen scheint. Man untersucht dasselbe auf die Weise, daß man an der Quelle dasselbe in einer graduirten Glasröhre auffängt. Man füllt diese zuerst mit dem Wasser der Quelle und taucht die Mündung der Glasröhre unter die Oberfläche des Wassers, fängt die entweichenden Gasblasen darin auf, verschließt, nachdem die Glasröhre sich mit dem Gase gefüllt hat, dieselbe mit dem Finger, und öffnet sie unter Quecksilber. Man läßt darauf das Schwefelwasser-

stoffgas und das Kohlensäuregas auf die Weise absorbiren, wie es so eben angegeben ist, und untersucht dann den nicht absorbirten Gasrückstand.

Ist in diesem Gasgemenge der Gehalt an Schwefelwasserstoffgas so außerordentlich gering, daß das Volum desselben durch Absorption nicht mit Genauigkeit sicher bestimmt werden kann, so füllt man eine große Flasche, deren Inhalt man kennt, auf die beschriebene Weise mit dem Gasgemenge an, verschließt dann die Mündung der Flasche mit dem Finger, oder mit einem gut eingeriebenen Glasstöpsel, und öffnet dieselbe unter einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd oder von essigsäurem Bleioxyd, zu welcher Essigsäure gesetzt worden ist. Nach einiger Zeit, wenn eine Abkühlung des Gases statt gefunden hat, welches, da es gewöhnlich aus warmen Quellen entwickelt wird, eine höhere Temperatur hat, tritt so viel von der Metalloxydauflösung in die Flasche, als zur Absorption der geringen Menge des Schwefelwasserstoffgases nothwendig ist. Man verschließt darauf die Mündung der Flasche, schüttelt dieselbe mit der Auflösung, und bestimmt dann die Menge des gebildeten Schwefelsilbers oder des Schwefelbleies, aus welchem man das Volum des Schwefelwasserstoffgases berechnet.

In einigen Mineralwassern, welche ein alkalisches auflösliches Schwefelmetall enthalten, findet sich oft auch ein unterschweflichtsaures Salz, welches durch allmälige Oxydation des Schwefelmetalls entstanden ist. Hat man in diesen Wassern durch eine Silberoxydauflösung den Schwefelgehalt bestimmt, so ist dabei auch das unterschweflichtsaure Salz zersetzt worden, indem sich Schwefelsilber und schwefelsaures Salz gebildet hat. Man kann in diesem Falle den Schwefelgehalt des Mineralwassers durch eine Zinkoxydauflösung als Schwefelzink bestimmen (S. 335.), und darauf den Gehalt an unterschweflichter Säure durch eine Silberoxydauflösung (S. 334.).

Wie einige seltene Bestandtheile in Mineralwassern

aufgefunden werden, ist im ersten Theile dieses Werkes angeführt worden. Die quantitative Bestimmung derselben geschieht nach Methoden, die in diesem Theile des Werkes abgehandelt worden sind.

Bestimmung des organischen Bestandtheils der Mineralwasser. — Dieser besteht in vielen Fällen, nach Berzelius, aus Quellsäure und Quellsatzsäure, welche theils, mit Alkalien verbunden, als Salze im Wasser aufgelöst, theils mit Eisenoxyd vermenget in dem Absatze einiger Mineralwasser sich finden. Aus dem Mineralwasser scheidet man jene Säuren auf folgende Weise: Man setzt zu demselben Essigsäure, so dafs es deutlich sauer wird, und darauf eine Auflösung von essigsaurem Kupferoxyd, so lange, als diese noch eine braune Fällung hervorbringt. Hierdurch wird quellsatzsaures Kupferoxyd gefällt, während das quellsaure Kupferoxyd in der freien Essigsäure aufgelöst bleibt. Ersteres wird nur mit wenig Wasser ausgewaschen, weil dasselbe etwas davon aufzulösen im Stande ist, wenn es damit gewaschen wird. Die abfiltrirte Flüssigkeit wird mit einer Auflösung von kohlen-saurem Ammoniak versetzt, bis dafs die Essigsäure vollständig gesättigt ist. Ein sehr geringer Ueberschufs von kohlen-saurem Ammoniak schadet nicht; es wird quellsaures und essigsaures Kupferoxyd gefällt. Wenn man die Mengung gelinde bis zu $+ 50^{\circ}$ erwärmt, so fällt sich das quellsaure Kupferoxyd besser. Es ist dazu auch ein Ueberschufs von essigsaurem Kupferoxyd nöthig. So lange die abfiltrirte Flüssigkeit grünlich und nicht rein blau ist, so enthält sie noch quellsaures Kupferoxyd aufgelöst, dessen Fällung durch einen vorsichtigen Zusatz von kohlen-saurem Ammoniak und Erwärmung der Flüssigkeit bewirkt werden kann. Das quellsaure Kupferoxyd wird gut ausgewaschen, mit sehr wenig Wasser zerrührt und mit Schwefelwasserstoffgas zersetzt. Gewöhnlich scheidet sich hierbei das Schwefelkupfer nicht schwarz, sondern leberbraun aus, und wenn man sogleich filtriren will, so geht

die Flüssigkeit leberbraun durch's Filtrum. Läßt man aber das Ganze 24 Stunden in einer verkorkten Flasche stehen, so kann das Schwefelkupfer abfiltrirt werden; aber je mehr Wasser man angewandt hat, um so schwerer scheidet sich das Schwefelmetall aus der Flüssigkeit. Es enthält noch eine kleine Menge von Quellsatzsäure, welche mit kohlensaurem Alkali ausgezogen werden kann. Die vom Schwefelkupfer abfiltrirte Flüssigkeit wird im luftleeren Raume über Schwefelsäure abgedunstet, worauf die Quellsäure übrig bleibt, deren Gewicht man bestimmen kann.

Das quellsatzsaure Kupferoxyd wird auf dieselbe Weise mit Schwefelwasserstoffgas behandelt. Das Schwefelkupfer läßt sich in diesem Falle fast noch schwieriger aus der Flüssigkeit scheiden.

Aus dem Eisenoxydhaltigen Absatz einiger Mineralwasser, welcher sich bei der Berührung mit der Luft bildet, trennt man die Quellsäure und Quellsatzsäure, indem man denselben so lange mit einer Auflösung von Kali kocht, bis dafs er seinen Zusammenhang verloren, und das Ansehn von gefällttem Eisenoxyd erhalten hat, wozu ein Kochen von mehreren Stunden erfordert wird. Wenn man den Absatz blofs mit der Kalialuflösung digerirt, so ist die Zersetzung lange nicht vollständig. Indessen auch nach langem Kochen kann das Eisenoxyd nicht ganz vollkommen von den beiden Säuren getrennt werden. Aus der filtrirten alkalischen scheidet man, nachdem man sie durch Essigsäure sauer gemacht hat, die Säuren auf die so eben angeführte Art.

Bestimmung des Wasserstoffs in gasförmigen Verbindungen. — Wenn Wasserstoff als Gas mit anderen Gasarten gemengt ist, so bestimmt man das Volum, und somit auch die Quantität desselben durch die Raumverminderung, welche statt findet, wenn das Gasgemenge mit einer bestimmten Menge Sauerstoffgas gemengt und angezündet wird. Aus der Raumverminderung ergibt

sich, wenn Sauerstoffgas zurückbleibt, das Volum des Wasserstoffgases; es beträgt zwei Drittel vom Volum des verschwundenen Gases.

Zu diesem Versuche bedient man sich eines Instruments, das weiter unten abgebildet ist; es besteht aus einer Glasröhre *a*, die von dickem Glase sein muß, und an einem Ende zugeschmolzen, am andern offen ist. Nahe dem zugeschmolzenen Ende gehen zwei Drähte von Eisen oder Platin, *b* und *c*, durch das Glas. Sie sind so luftdicht eingekittet, oder bei dünneren Glasröhren eingeschmolzen, daß sie innerhalb der Röhre sich einander in einer Entfernung von einer oder einigen Linien gegenüber stehen, aber sich nicht berühren; außerhalb der Röhre können beide Drähte abgerundet sein. Der Raum innerhalb der Röhre ist in gleiche Theile getheilt. Bei diesen Versuchen, um bloß das relative Verhältniß von gemengten Gasarten zu finden, können die Theile willkürlich sein; in anderen Fällen, vorzüglich wenn man aus dem Volum des gemessenen Gases das Gewicht desselben berechnen will, bedient man sich als Maafseinheit eines Cubikcentimeters.

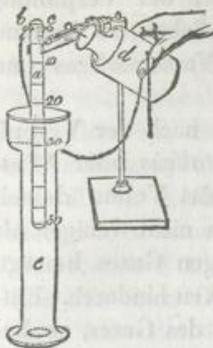
Man verfährt, um die Theilung genau zu bekommen, auf folgende Weise: Man schmilzt eine kleine Glasröhre an einem Ende zu, und füllt sie mit so viel Quecksilber, als ein Cubikcentimeter davon einnimmt, wozu, da bei $+4^{\circ}$ ein Gramm Wasser nöthig ist, um ein Cubikcentimeter anzufüllen, so viel Gramm Quecksilber gehören, als das specifische Gewicht des angewandten Quecksilbers größer ist, als das des Wassers. Darauf schneidet man den übrigen Theil der Glasröhre ganz nahe der Quecksilberoberfläche ab, und schleift, je nachdem es erforderlich ist, mehr oder weniger vom Rande derselben ab. Auf diese Weise bewirkt man, daß die Röhre, wenn sie mit Quecksilber angefüllt, und das überstehende Quecksilber mit einer kleinen, matt geschliffenen Glasplatte abgestrichen worden ist, genau einen Cubikcenti-

meter davon enthält. Diesen Cubikcentimeter Quecksilber gießt man in die Glasröhre, die eingetheilt werden soll; man hat sie genau senkrecht aufgestellt, und bezeichnet, durch einen Strich mit dem Diamant, auf der Außenseite der Röhre den Stand des Quecksilbers. Es wird dies nun so oft wiederholt, bis die ganze Röhre eingetheilt worden ist.

Um das Gasgemenge zu untersuchen, füllt man die Röhre mit Quecksilber, und sucht dabei sorgfältig zu vermeiden, daß nicht kleine Blasen von atmosphärischer Luft an den Wänden der Röhre zurückbleiben. Man bewirkt dies, wenn man die Glasröhre zuerst nicht ganz voll mit Quecksilber füllt, und sie damit hin und her bewegt; zuletzt streicht man noch mit der Fahne einer Feder längst der Wände der Röhre. Wenn sie darauf mit Quecksilber gefüllt ist, stellt man sie in eine Quecksilberwanne, und läßt eine kleine Menge des Gasgemenges, das untersucht werden soll, hineinsteigen. Hierauf bringt man diese Glasröhre *a* in ein größeres, mit Quecksilber gefülltes Glas *e*, dessen Höhe wenigstens eben so groß, wie die der Glasröhre *a* sein muß. Um die Glasröhre *a* fortbringen zu können, stellt man sie in der Quecksilberwanne in einen kleinen Porcellantiegel, und setzt sie mit diesem in das Glas *e*. Man senkt sie dann so tief in das Quecksilber, daß der Stand desselben innerhalb und außerhalb der Röhre gleich ist, und bestimmt genau das Volum des Gasgemenges. Um die Röhre in dem Quecksilber fest zu halten, klemmt man sie zwischen die Backen eines Halters, der an einem Holzstocke höher und tiefer geschraubt werden kann, wie es in beistehender Figur abgebildet ist. — Ist in der Quecksilberwanne eine so große Vertiefung, daß in derselben die Röhre sehr tief gesenkt werden kann, so ist es nicht nöthig, sie aus der Wanne in ein Glas zu bringen.

Man entzündet darauf das aus Wasserstoffgas und Sauerstoffgas bestehende Gasgemenge durch einen electri-

schen



schen Funken. Dies geschieht am besten auf die Weise, daß man eine Metallkette, oder einen metallischen Draht mit einem Ende um den Draht *b* windet, und das andere Ende davon um die äußere Belegung einer geladenen Leidener Flasche *d* legt. Den Knopf der Flasche bringt man dann an den Draht *c*, wodurch ein electrischer Funken von *c* bis *b* durch das Gasmengenge springt, und dieses entzündet.

Bestand ein Gasmengenge aus Wasserstoffgas und Sauerstoffgas, und zwar aus zwei Volum des ersteren, und mehr als einem Volum vom letzteren, so bleibt nach der Entzündung genau so viel von letzterem Gase zurück, als davon über die Hälfte vom Volum des Wasserstoffgases vorhanden war. Man senkt dann die Glasröhre *a* so tief in das Quecksilber, daß der Stand desselben innerhalb und außerhalb der Röhre gleich ist, und mißt das Volum des rückständigen Sauerstoffgases. Da das verschwundene Gas aus zwei Volum Wasserstoffgas und einem Volum Sauerstoffgas besteht, so findet man dann leicht das Verhältniß der gemengten Gasarten. — Betrag z. B. das zu untersuchende Gasmengenge von Sauerstoffgas und Wasserstoffgas 12 Raumtheile, und sind nach der Verpuffung 3 Raumtheile Sauerstoffgas übrig geblieben, so bestand das Gemenge aus 6 Raumtheilen Wasserstoffgas und 6 vom Sauerstoffgas.

Bestand das Gasmengenge aus zwei Volum Wasserstoffgas und weniger als einem Volum Sauerstoffgas, so ist das zurückbleibende Gas Wasserstoffgas. Man mißt das Volum desselben, und berechnet aus der Menge des verschwundenen Gasmengenges die Menge Sauerstoffgas und Wasserstoffgas. — Bestand z. B. das zu untersuchende Gasmengenge von Sauerstoffgas und Wasserstoff-

gas aus 12 Raumtheilen, und sind nach der Verpuffung 3 Raumtheile Wasserstoffgas übrig geblieben, so bestand das Gasgemenge aus 9 Raumtheilen Wasserstoffgas und 3 vom Sauerstoffgas.

Weiß man indessen nicht, ob das nach der Verpuffung zurückgebliebene Gas aus Sauerstoffgas oder Wasserstoffgas besteht, so bestimmt man das Volum desselben und setzt Sauerstoffgas hinzu, doch nicht weniger als die Hälfte vom Volum des rückständigen Gases beträgt. Hierauf leitet man den electricischen Funken hindurch. Entsteht dadurch keine Raumverminderung des Gases, so besteht das nach der Verbrennung übrig gebliebene Gas aus Sauerstoffgas; entsteht eine Raumverminderung, so ist vorher Wasserstoffgas zurückgeblieben. — Betrug z. B. das zu untersuchende Gasgemenge von Sauerstoffgas und Wasserstoffgas 12 Raumtheile, und sind nach der Verpuffung 3 Raumtheile Gas übrig geblieben, von denen man nicht weiß, ob sie aus Sauerstoffgas oder Wasserstoffgas bestehen, so setzt man zu diesen $1\frac{1}{2}$ Raumtheile Sauerstoffgas, und leitet den electricischen Funken hindurch. Verschwindet dadurch das Gas gänzlich, so war das nach der ersten Verpuffung übrig gebliebene Gas Wasserstoffgas, und die 12 Raumtheile des untersuchten Gasgemenges bestanden aus 9 Raumtheilen Wasserstoffgas und 3 vom Sauerstoffgas.

Um bei diesen Versuchen das Sauerstoffgas in die Glasröhre hineinzuleiten, verfährt man auf folgende Weise: Man legt etwas chloresaures Kali in eine kleine, an eine Glasröhre geblasene Glaskugel, und zieht den übrigen Theil der Glasröhre in eine Spitze aus; zugleich biegt man diesen so, daß das Ganze dadurch zu einer kleinen Retorte wird. Darauf bringt man durch die Flamme einer kleinen Spirituslampe das chloresaure Kali zum Schmelzen; und wenn man an der raschen Gasentwicklung sieht, daß Sauerstoffgas frei wird, schmilzt man die Spitze der Glasröhre zu, und läßt die kleine Retorte

erkalten. Will man nun etwas reines Sauerstoffgas zu einem Gase treten lassen, so bricht man die Spitze der Retorte unter Quecksilber ab, und bringt das ehlor-saure Kali zum Schmelzen; das Ende des Retortenhalses leitet man dann so, daß das sich entwickelnde Gas in die Glasröhre steigen kann.

Es ist hierbei noch zu bemerken, daß ein Gasmenge aus Sauerstoffgas und Wasserstoffgas durch den electricen Funken nicht entzündet wird, wenn das Volum des einen Gases zu überwiegend gegen das des andern ist. Enthält das Gasgemenge z. B., nach Davy (Gilbert's Annalen, Bd. LV. S. 101.), 14 Volum Sauerstoffgas, oder, nach v. Humboldt und Gay-Lussac (Gilbert's Annalen, Bd. XX. S. 52.), nur $9\frac{1}{2}$ Volum Sauerstoffgas auf 1 Volum Wasserstoffgas, und umgekehrt 26 Volum Wasserstoffgas, nach Davy, auf 1 Volum Sauerstoffgas, so erfolgt keine Detonation mehr. Wie man in solchen Fällen zu verfahren hat, wird weiter unten gezeigt werden.

Da ein Gasgemenge aus Sauerstoffgas und Wasserstoffgas sich im Augenblick der Entzündung außerordentlich stark ausdehnt, so muß das Volum des zu untersuchenden Gasgemenges nur ungefähr ein Drittel von dem Raume der Glasröhre betragen, in welcher die Verbrennung geschehen soll. Ist das Volum des zur Untersuchung angewandten Gasgemenges größer, so muß man befürchten, daß bei der Entzündung des Gases durch die starke Ausdehnung etwas davon aus der Glasröhre entweicht, wodurch natürlich der Versuch ganz ungenau wird.

Da es jedoch bei genauen Versuchen wünschenswerth ist, nicht mit zu kleinen Mengen von Gas zu arbeiten, so kann man sich zu diesen Versuchen einer anders eingerichteten Verpuffungsröhre, die Mitscherlich vorge-schlagen hat, bedienen. Sie unterscheidet sich von der gewöhnlichen Verpuffungsröhre dadurch, daß nahe dem

offenen Ende durch beide Seiten der Glasröhre zwei Löcher gebohrt sind, welche einander gegenüber stehen; es sind diese von der Größe, daß ein Kork hindurchgehen kann, welcher zugleich auch die Röhre luftdicht verschließt. Man kann die Glasröhre beinahe bis zu diesem Korne mit dem Gasgemenge anfüllen, und den electrischen Funken hindurchschlagen lassen, ohne befürchten zu brauchen, daß die Röhre springt. — Diese Röhre kann indessen vorzüglich nur zur Untersuchung der atmosphärischen Luft angewandt werden, da es schwer ist, ein anderes Gasgemenge in dieselbe zu bringen.

Bei diesen Versuchen kann man sich, nach Döbereiner, zur Verbindung des Gasgemenges, statt des electrischen Funkens, des fein zertheilten Platins bedienen, durch welches über Quecksilber ein Gemenge von Sauerstoffgas und Wasserstoffgas auf dieselbe Weise zu Wasser verbunden wird, wie durch die Entzündung vermittelt des electrischen Funkens. Man mengt einen Theil des Platinschwammes mit vier Theilen Thon, und formt dies zu einer Kugel. An dieser befestigt man einen Platindraht, den man wieder mit einem ausgeglühten feinen Eisendraht verbinden kann. Wenn nun die Kugel gelinde ausgeglüht worden ist, bringt man sie durch das Quecksilber in das Gasgemenge. Die Verbindung des Wasserstoffgases und Sauerstoffgases geht auf diese Weise allmählig vor sich, wenn die gehörige Menge von Thon hinzugesetzt worden ist. Wenn keine Raumverminderung mehr statt findet, zieht man die Kugel mittelst des Eisendrahts aus der Glasröhre, und bestimmt das Volum des rückständigen Gases. Im Uebrigen verfährt man so, wie es oben angeführt worden ist.

Die Anwendung des Platinschwammes hat den großen Vortheil, daß man zur Untersuchung des Gasgemenges keine Glasröhre nöthig hat, in welcher Metalldrähte eingekittet oder eingeschmolzen worden sind. Man erhält jedoch dadurch kein so genaues Resultat, wie durch

Entzündung des Gasgemenges durch den electricen Funken; bei genauen Versuchen muß man daher sich nicht des Platinschwammes bedienen. In den Fällen hingegen, wenn im zu untersuchenden Gasgemenge das eine Gas in so überwiegender Menge vorhanden ist, daß es nicht mehr durch den electricen Funken entzündet werden kann, bedient man sich dieser Platinkugeln mit großem Vortheil, nur müssen sie dann mehr Platin und weniger Thon enthalten. Nach Turner (Poggendorff's Annalen, Bd. II. S. 210.) geschieht auf die Weise noch eine Verbindung der Gase, wenn das Verhältniß des einen Gases zum andern wie 1 zu 100 ist; es ist indessen nothwendig, daß man sich dann Röhren von größerem Durchmesser bedient, weil in schmalen Röhren der Versuch weit später beendet wird.

Bei diesen, so wie überhaupt bei allen quantitativen Versuchen mit Gasen, besonders wenn man mit größeren Mengen arbeitet, ist es durchaus nothwendig, daß man drei Umstände, welche bei ähnlichen Untersuchungen fester Körper nicht in Betracht kommen, wohl berücksichtige, nämlich die Temperatur, den Druck und die Feuchtigkeit der Gase. Ohne Beachtung dieser Umstände kann man weder aus dem Volume eines Gases das Gewicht desselben herleiten, noch Gasvolume, die zu verschiedenen Zeiten gemessen worden sind, mit einander vergleichen. Selbst wenn man nur einen von ihnen vernachlässigt, können die Resultate oft bedeutend fehlerhaft werden.

Berücksichtigung der Temperatur, des Drucks und der Feuchtigkeit bei Gasversuchen. — Was die Temperatur der Gase betrifft, so ist sie es, welche vor Allem genau berücksichtigt werden muß. In der Regel mißt man sie durch ein Thermometer, das dicht neben das das Gas einschließende Gefäß aufgehängt ist. Man kann indess nur dann gewiß sein, sie durch dies Thermometer richtig angezeigt zu sehen, wenn

das eingeschlossene Gas und die umgebende Luft eine gleiche Temperatur haben. Von dieser Gleichheit muß man sich also zunächst überzeugen, bevor man das Volum des Gases mißt. Hat man z. B. ein Gemenge von Sauerstoffgas und Wasserstoffgas verpufft, so muß man mit der Messung des rückständigen Gases so lange warten, bis es sich auf die Temperatur der Luft im Zimmer abgekühlt hat. Zeigt sich dabei, wie es wohl bisweilen der Fall sein kann, daß die Temperatur des Zimmers dann eine andere ist, als vor der Verpuffung, zur Zeit, da man das Volum des Gemenges mißt, so muß man, um das Volum dieses Gemenges mit dem des Gasrückstandes gehörig vergleichen zu können, beide auf eine gleiche Temperatur, am besten auf 0° der hunderttheiligen Thermometerskala, reduciren.

Diese Reduction geschieht am leichtesten nach der folgenden Tafel, welcher der Satz zum Grunde liegt, daß alle Gase das Volum, welches sie bei 0° einnehmen, durch jede Erwärmung von einem Grad des hunderttheiligen Thermometers um $0,00375$ oder $\frac{3}{800}$ vergrößern.

Temperat. in 100theil. Graden.	Gasvolum.	Temperat. in 100theil. Graden.	Gasvolum.	Temperat. in 100theil. Graden.	Gasvolum.
0 ^o	800	10 ^o	830	20 ^o	860
1	803	11	833	21	863
2	806	12	836	22	866
3	809	13	839	23	869
4	812	14	842	24	872
5	815	15	845	25	875
6	818	16	848	26	878
7	821	17	851	27	881
8	824	18	854	28	884
9	827	19	857	29	887

Die Tafel ist hier nur für ganze Grade, und für Grade über 0° entwickelt. Man findet indeß aus ihr

sehr leicht die Volume für Bruchtheile von Graden und für Grade unter Null; was letztere betrifft, so braucht man nur für jeden Grad 3 von 800 abzuziehen.

Gesetzt nun, das Gemenge habe vor der Verpuffung 145 Cubikcentimeter bei der Temperatur 10° C., der Rückstand nach der Verpuffung aber 63 Cubikcentimeter bei 16° C. eingenommen, und man wolle wissen, wie viel Procente der Rückstand von dem Volume des anfänglichen Gemenges betrage. Aus der Tafel ersieht man, daß eine Gasmenge, die bei 10° das Volum 830 einnimmt, bei 0° nur das Volum 800 erfüllt. Um das Volum x zu finden, welches die bei 10° C. gemessenen 145 Cubikcentimeter bei 0° einnehmen würden, hat man demnach die Proportion $830 : 800 :: 145 : x$, wodurch man für x oder das Volum bei 0 Grad 139,76 Cubikcentimeter findet. Ferner zeigt die Tafel, daß das Volum 848 bei 16° C. gleich ist dem Volum 800 bei 0° C.; man hat also, um das Volum y zu erhalten, welches die bei 16° C. gemessenen 63 Cubikcentimeter bei 0° C. erfüllen würden, die Proportion $848 : 800 :: 63 : y$, und dadurch $y = 59,43$. Das Verhältniß von x zu y ist also $= 139,76 : 59,43 = 100 : 42,53$.

Da alle Gase sich nach demselben Gesetze durch die Wärme ausdehnen, so wird das eben genannte Verhältniß durch die Temperatur nicht geändert. Will man demnach bloß dieß Verhältniß kennen, so braucht man beide Gasenicht auf 0° , sondern nur das eine auf die Temperatur des anderen zu reduciren. Im vorliegenden Beispiel mögen die bei 16° gemessenen 63 Cubikcentimeter auf 10° , d. h. auf die Temperatur der 145 Cubikcentimeter, reducirt werden. Die Tafel zeigt, daß, bei unverändertem Gewichte, das Volum 848 bei 16° C. gleich ist dem Volum 830 bei 10° . Man hat also die Proportion $848 : 830 = 63 : z$, und findet dadurch z , d. h. das Volum, welches die bei 16° C. gemessenen 63 Cubik-

centimeter bei 10° einnehmen würden, = 61,66 Cubikcentimeter. Es ist aber $145 : 61,66$, wie das frühere Verhältniß $139,76 : 59,43 = 100 : 42,53$.

Wäre eins der Gase bei einer Temperatur unter 0° , z. B. bei -5° , gemessen, und man wollte sein Volumen bei 0° wissen, so müßte man das gemessene Volumen mit 800 multipliciren und durch $800 - 5 \times 3$, d. h. durch 785 dividiren.

Das zweite Erforderniß bei Gasversuchen, wenn dieselben richtige Resultate geben sollen, ist die Berücksichtigung des Drucks, unter welchem die zu untersuchenden Gase stehen. Die Volume, welche eine und dieselbe Gasmenge bei unveränderter Temperatur unter verschiedenen Drucken einnimmt, verhalten sich bekanntlich, gemäß dem Mariotte'schen Gesetze, einfach umgekehrt wie diese Drucke. Darnach ist es also leicht, die nöthige Berichtigung mit dem gemessenen Gasvolum vorzunehmen. Indefs sind hier zwei Fälle zu unterscheiden: entweder steht die Flüssigkeit, welche das Gas absperrt, innerhalb und auferhalb der Röhre oder Glocke gleich hoch, oder innerhalb höher als auferhalb; letzterer Fall tritt ein, wenn das ursprüngliche Gasvolum durch Verpuffung oder Absorption verringert worden ist, und die Tiefe der Wanne nicht erlaubt, die Glasröhre so weit hinabzudrücken, daß die Flüssigkeit wieder innen und außen in eine Ebene zu stehen kommt.

Im ersten Falle, wo also die Sperrflüssigkeit, in der Regel Quecksilber, innen und außen gleich hoch steht, erleidet das eingeschlossene Gas genau denselben Druck, wie die umgebende Luft, und dieser Druck wird dann direct durch den jedesmaligen Barometerstand angezeigt. Stellt man demnach einen Versuch an, wie z. B. den vorhin erwähnten Verpuffungsversuch, bei dem eine zweimalige Messung des Gases innerhalb eines gewissen Zeitraumes erforderlich ist, und es findet sich, daß sich während dieser Zeit der Barometerstand verändert hat, so verhalten

sich die entsprechenden Volume des Gases geradesweges umgekehrt wie die Barometerstände während der ersten und zweiten Messung, sobald nur, wie gesagt, bei beiden der innere und äußere Theil des Quecksilbers in eine Ebene gebracht ist. Stand z. B. das Barometer bei Messung des ursprünglichen Gemenges von Sauer- und Wasserstoffgas auf 760 Millimeter, und hernach bei Messung des nach der Verpuffung rückständigen Gases auf 750 Millimeter, so verhält sich das gemessene Volum dieses Rückstandes zu dem Volum, welches derselbe, wenn der Barometerstand sich nicht verändert hätte, eingenommen haben würde, wie 760 : 750. Das gemessene Volum muß demnach mit 750 multiplicirt und mit 760 dividirt werden.

Es ist hierbei vorausgesetzt, daß die Temperatur des Gases unverändert geblieben sei; auch ist erforderlich, daß die Barometerstände, von denen eben die Rede war, schon auf eine gleiche Temperatur reducirt seien, denn es ist aus andern Gründen klar, daß der Druck der Atmosphäre nur dann den verschiedenen Höhen der Quecksilbersäule im Barometer direct proportional sein kann, wenn dies Quecksilber immer eine und dieselbe Temperatur besitzt. Da sich diese Unveränderlichkeit der Temperatur in Wirklichkeit nicht erreichen läßt, so sind die Barometer dicht neben der Quecksilbersäule mit einem Thermometer versehen, nach dessen Angaben, die man sehr nahe als die Temperaturen des Quecksilbers im Rohre betrachten kann, nun mittelst des bekannten Ausdehnungscoefficienten des Quecksilbers ($\frac{1}{3330}$ für jeden hunderttheiligen Thermometergrad), oder noch bequemer mittelst der hierüber schon vorhandenen Tafeln die erwähnte Berichtigung leicht vollzogen werden kann.

Im zweiten Fall, wo die Sperrflüssigkeit innen höher steht als außen, erleidet das eingeschlossene Gas nicht ganz den Druck der Atmosphäre, sondern diesen vermindert um den Druck, welchen eine Säule der Sperrflüssigkeit von der Höhe des Unterschiedes zwischen dem in-

nern und äußern Spiegel ausüben würde. Besteht die Sperrflüssigkeit aus Quecksilber, so braucht man nur den eben erwähnten Unterschied von dem zur Zeit beobachteten Barometerstand abzuziehen, um den Druck des eingeschlossenen Gases zu erhalten. Besteht die Flüssigkeit aber nicht aus Quecksilber, so muß man den Höhenunterschied zwischen ihrem innern und äußern Spiegel zuvor mit dem specifischen Gewichte dieser Flüssigkeit multipliciren und durch das specifische Gewicht des Quecksilbers dividiren, bevor man ihn (den Höhenunterschied) vom Barometerstand abziehen, und dadurch den Druck des innern Gases finden kann. Der Grund dieser Rechnung ist der, daß die Drucke, welche gleich hohe Säulen von verschiedenen Flüssigkeiten auf ihre Unterlagen ausüben, sich umgekehrt wie die specifischen Gewichte dieser Flüssigkeiten verhalten.

Häufig ist es der Fall, daß nicht nur das Quecksilber, welches man meistens als Sperrflüssigkeit anwendet, inwendig höher als auswendig steht, sondern auch, daß noch auf dem innern Quecksilber eine Flüssigkeit ruht, die zur Absorption irgend eines der eingeschlossenen Gase benutzt ward. In diesem Falle hätte man beide Rechnungen vereinigt anzuwenden. Gesetzt, der Barometerstand sei 762 Millimeter, das Quecksilber stehe innen 4 Millimeter höher als außen, und auf dem innern Quecksilberspiegel ruhe eine 10 Millimeter dicke Schicht einer Aetzkalilauge von 1,36 specifischem Gewicht. Da das specifische Gewicht des Quecksilbers 13,6 ist, so wird der Druck der Kalilauge-Schicht gleich sein dem Druck einer Quecksilberschicht von der Höhe von $10 \cdot \frac{1,36}{13,6}$ Millimeter, also von der Höhe eines Millimeters, und der Druck, welchen das in der Röhre enthaltene Gasgemenge erleidet, wird demnach betragen: $762 - 4 - 1 = 757$ Millimeter.

Strenge genommen, müßte auch noch der Höhenunterschied zwischen dem innern und äußern Quecksilber-

spiegel auf gleiche Temperatur mit dem Quecksilber im Barometer gebracht, auch das specifische Gewicht des Quecksilbers und der auf diesem ruhenden Flüssigkeit bei der nämlichen Temperatur bestimmt werden. Doch kann man diese Berichtigungen vernachlässigen, sobald nur der Höhenunterschied der Quecksilberspiegel, so wie die Höhe der Flüssigkeitsschicht darüber nicht sehr beträchtlich sind. Ueberhaupt ist der Einfluss der Veränderungen des Barometerstandes meistens nur gering, und für gewöhnlich wird es hinreichen, wenn man den Barometerstand nur bis auf einen halben Millimeter genau kennt.

Sollte der Fall eintreten, das der innere Quecksilberspiegel tiefer als der äußere stände, so muß man die Röhre, welche das Gas enthält, so lange heben, bis ersterer gleich hoch oder höher als letzterer zu stehen kommt.

Man reducirt den Druck, unter welchem eine Gasart steht, bei genaueren Versuchen, besonders wenn man aus dem Volum eines Gases das Gewicht desselben herleiten will, gewöhnlich auf den Barometerstand von 760 Millimeter, nicht weil darin eine Nothwendigkeit liegt, sondern weil die genaueren Angaben über das Gewicht der Gase auf diesen Barometerstand zurückgeführt sind, und weil überdies der mittlere Druck der Luft an Orten, die nicht sehr hoch über dem Meere liegen, ungefähr einer Quecksilbersäule von 760 Millimeter Länge das Gleichgewicht hält. Bei Versuchen, bei denen es sich nur darum handelt, Gasvolumen zu vergleichen, kann man dieselben auf jeden beliebigen Barometerstand reduciren, nur muß derselbe für alle Volumina gleich angenommen werden.

Der dritte Umstand, der noch berücksichtigt werden muß, ist die Feuchtigkeit, die sich in den Gasen befindet. Wenn man atmosphärische Luft, um ihren Sauerstoffgehalt zu bestimmen, mit Wasserstoffgas verpufft, so kann man nicht ohne weiteres das Drittel des durch die

Verpuffung verschwundenen Gasvolums als Sauerstoffgas betrachten, selbst wenn das Gemenge zuvor wohl getrocknet war, weil das gebildete Wasser zum Theil in Dampfform übergeht und dadurch das Volum des Gasrückstandes vergrößert. Wenn man ferner aus einem trocknen Gasgemenge einen Bestandtheil desselben durch eine wässrige Flüssigkeit absorbiren läßt, so ist aus gleichem Grunde das Verschwundene nicht das Volum des absorbirten Gases, sondern um das Volum des aus der Flüssigkeit entwickelten Wasserdampfs zu gering. Eben so findet man aus dem Volum einer feuchten oder über Wasser aufgefangenen Gasart nur dann das Gewicht derselben mit Genauigkeit, wenn man den in ihr enthaltenen Wasserdampf in Rechnung zieht, weil die vorhandenen Tafeln über das Gewicht bestimmter Maafse von Gasen voraussetzen, dafs diese Gase völlig trocken seien.

Es treten hier die beiden Fälle ein, dafs der Raum, den die permanenten Gase einnehmen, entweder vollständig oder unvollständig mit Wasserdampf gesättigt ist. Ersteres ist immer der Fall, wenn das Wasser oder die wässrige Flüssigkeit im Ueberschufs vorhanden ist.

Wenn der Raum des Gases bei der Temperatur, welche dieses besitzt, vollständig mit Wasserdampf gesättigt ist, so läßt sich der Antheil, welchen dieser Dampf vermöge seiner Spannkraft zum gesammten Druck des feuchten Gases oder Gasgemenges beiträgt, leicht angeben, und dadurch der Druck des trocknen Gases oder Gasgemenges, so wie das Volum, welches dasselbe unter einem bestimmten Druck einnehmen würde, eben so leicht berechnen. Es ist nämlich ein wohlerviesener Erfahrungssatz, dafs der Wasserdampf, so wie überhaupt der Dampf einer jeden flüchtigen Flüssigkeit, bei jeder Temperatur nur ein gewisses von dieser Temperatur bedingtes Maximum von Spannkraft erreichen kann, und dafs er dieses Maximum von Spannkraft, bei vorhandenem Ueberschufs der Flüssigkeit, immer erlangt, der Raum, in

welchem er sich verbreitet, mag leer oder mit einem oder mehreren Gasen erfüllt sein. Der Druck, welchen ein gesättigt feuchtes Gas ausübt, besteht also aus zwei Theilen, aus dem Druck des trocknen Gases und dem Druck des Wasserdampfs. Letzteren Druck, oder die Spannkraft des Wasserdampfs, findet man für die bei Gasversuchen vorkommenden Temperatur aus folgender von Biot entlehnten Tafel:

Temperatur.	Spannkraft Millime- ter.	Temperatur.	Spannkraft Millime- ter.	Temperatur.	Spannkraft Millime- ter.
— 11° C.	2,46	+ 3° C.	6,12	+ 17° C.	14,47
— 10	2,63	+ 4	6,52	+ 18	15,35
— 9	2,81	+ 5	6,95	+ 19	16,29
— 8	3,01	+ 6	7,40	+ 20	17,31
— 7	3,21	+ 7	7,87	+ 21	18,32
— 6	3,43	+ 8	8,38	+ 22	19,42
— 5	3,66	+ 9	8,91	+ 23	20,58
— 4	3,91	+ 10	9,48	+ 24	21,81
— 3	4,17	+ 11	10,07	+ 25	23,09
— 2	4,45	+ 12	10,71	+ 26	24,45
— 1	4,75	+ 13	11,38	+ 27	25,88
0	5,06	+ 14	12,09	+ 28	27,39
+ 1	5,39	+ 15	12,84	+ 29	29,05
+ 2	5,75	+ 16	13,63	+ 30	30,64

Hat man nun nach der vorhin angegebenen Weise den Druck, welchen das feuchte Gas oder Gasmenge erleidet, bestimmt und zugleich die Temperatur desselben beobachtet, so braucht man nur aus obiger Tafel die dieser Temperatur entsprechende Spannkraft des Wasserdampfs zu nehmen und von jenem Druck abzuziehen, um den Druck zu erhalten, unter welchem das trockne Gas oder Gasmenge steht. Ist z. B. der Druck, den ein Gas nach Abzug des Höhenunterschiedes zwischen dem innern und äußern Quecksilberspiegel und nach Berichtigung wegen der auf dem innern Quecksilber ruhenden Wasserschicht erleidet, gleich 757 Millimeter, und die Temperatur des

Gases $+ 11^{\circ} \text{C.}$, so findet man aus der Tafel, dafs 10,07 Millimeter für den Wasserdampf abzuziehen sind, dafs also der Druck, welchen das trockne Gas erleidet, 746,93 Millimeter beträgt.

Ist die wäsrige Flüssigkeit, welche auf dem innern Quecksilberspiegel ruht, nicht reines Wasser, sondern z. B. eine Salzlösung, so kann man strenge genommen die oben angeführte Tafel nicht gebrauchen, weil der Wasserdampf, wenn er mit einer Salzlösung in Berührung steht, bei jeder Temperatur ein geringeres Maximum von Spannkraft besitzt, als im Fall er von reinem Wasser berührt wird. Wollte man demnach in diesen Fällen die Berichtigung wegen des Wasserdampfs mit aller Genauigkeit vollziehen, so müfste man die Spannkraft des Dampfs der angewandten Salzlösung für die Temperatur, welche das über dieser Lösung eingeschlossene Gas besitzt, durch einen besondern Versuch bestimmen. Ist indess die Lösung nicht sehr concentrirt, so werden die aus obiger Tafel genommenen Werthe der Spannkraft schon einen hinlänglichen Grad von Annäherung geben.

Wenn das der Untersuchung unterworfenene Gas oder Gasmenge nicht mit Wasserdampf gesättigt ist, weder vor noch bei dem Versuche mit überschüssigem Wasser in Berührung kommt, findet die vorhin gegebene Tafel durchaus keine Anwendung mehr. In diesem Falle müfste man das feuchte Gas entweder durch Hinzufügung von Wasser vollständig mit Wasserdampf sättigen, und dann den Druck des darin enthaltenen trocknen Gases nach der angegebenen Methode berechnen, oder, was besser ist, dasselbe durch Hineinbringung eines an einem Eisendraht befestigten Stückchens Chlorcalcium, so lange als noch durch dieses eine Absorption bewirkt wird, vollständig von allem Wasser befreien.

Ueberhaupt ist es gut, die Gase bei der Untersuchung nicht ohne Noth mit Wasser oder einer wäsrigen Flüssigkeit, vor Allem nicht mit grofsen Mengen derselben, in

Berührung kommen zu lassen, weil dadurch immer ein mehr oder weniger großer und nicht leicht mit Sicherheit zu bestimmender Theil der Gase absorbiert wird.

Ein vierter Umstand endlich, der bei Gasversuchen zu berücksichtigen wäre, bestände in der Capillarität. Wenn man den Quecksilberspiegel innerhalb und außerhalb der Glocke, welche das Gas enthält, in eine Ebene gebracht hat, so erleidet genau genommen das Gas noch nicht den Druck der Atmosphäre, weil Quecksilber, wenn es in zwei mit einander communicirende, oben offene Gefäße von ungleicher Weite gegossen wird, in dem engeren Gefäße, vermöge der Capillarität, niedriger steht als in dem weiteren. Von dem Wasser und jeder Flüssigkeit, die Glasgefäße benetzt und an denselben einen concaven Rand bildet, gilt das Umgekehrte. Sie stehen in engen Gefäßen höher als in weiten, und versetzen das Gas unter einen größeren Druck als den der Atmosphäre, wenn man ihren Spiegel innerhalb und außerhalb der Gasröhre in Niveau bringt. Indefs ist die Differenz und die dadurch bedingte Berichtigung, sobald nur die Gasröhre weiter als einen halben Zoll ist, so unbedeutend, daß sie ganz vernachlässigt werden können.

Die drei bisher aus einander gesetzten Berichtigungen wegen der Temperatur, des Drucks und der Feuchtigkeit, sind in der Regel sämmtlich bei allen Gasversuchen anzubringen. In welcher Ordnung man diese drei Berichtigungen vollzieht, ist im Grunde gleichgültig, doch verfährt man wohl am besten, wenn man erst die für den Druck, dann die für den Wasserdampf, welche eigentlich auch nur eine Berichtigung des Druckes ist, und zuletzt die für die Temperatur anbringt.

Außerdem ist noch ein Umstand zu berücksichtigen, auf welchen erst Faraday (Poggendorff's Annalen, Bd. VIII. S. 124.) aufmerksam gemacht hat. Es tauschen sich nämlich trockne Gasarten, wenn sie über Quecksilber aufbewahrt werden, nach längerer Zeit ganz mit at-

mosphärischer Luft aus. Dies hat wahrscheinlich seinen Grund darin, daß die Berührung zwischen Glas und Quecksilber nicht so ganz vollkommen ist, und daß durch feine Canäle der Umtausch der Gasarten gegen atmosphärische Luft nicht ganz gehindert werden kann. Ein vollkommener Umtausch findet jedoch erst nach Jahresfrist statt. — Man muß deshalb nicht zu lange mit der Analyse von Gasarten zögern, wenn man sie über Quecksilber aufbewahrt.

Trennung des Wasserstoffgases vom Stickstoffgase, und des Stickstoffgases vom Sauerstoffgase. Analyse der atmosphärischen Luft. — Die Analyse des Gasgemenges von Sauerstoffgas und Stickstoffgas, oder von Wasserstoffgas und Stickstoffgas, geschieht auf eine ganz ähnliche Weise, wie es in diesem Abschnitte gezeigt worden ist; es war daher nicht nöthig, früher den Gang, der bei diesen Untersuchungen einzuschlagen ist, anzuführen. Besteht das Gasgemenge aus Wasserstoffgas und Stickstoffgas, so bestimmt man das Volum desselben, und setzt zu demselben ungefähr halb so viel Sauerstoffgas. Hierauf bestimmt man wiederum das Volum des Gasgemenges, und läßt den electrischen Funken hindurchschlagen. Aus der Raumverminderung ergibt sich dann leicht die Menge Wasserstoffgas, welche im Gasgemenge enthalten war und zwei Drittel vom Volum des verschwundenen Gases beträgt. Wenn auch die ganze Menge des zu untersuchenden Gases aus Wasserstoffgas würde bestanden haben, so würde doch die hinzugesetzte Menge Sauerstoffgas hinreichend gewesen sein, um es in Wasser zu verwandeln. Das nach der Verpuffung zurückgebliebene Gas besteht daher nur aus Stickstoffgas und überschüssig hinzugesetztem Sauerstoffgase. Man erfährt das Volum des Stickstoffgases, wenn man das Volum des Wasserstoffgases von dem des zur Untersuchung angewandten Gasgemenges abzieht.

Besteht ein Gasgemenge aus Sauerstoffgas und Stickstoffgas

stoffgas, wie z. B. die atmosphärische Luft, so ist der Gang der Untersuchung derselbe, nur setzt man dann, statt des Sauerstoffgases, Wasserstoffgas hinzu. Es ist etwas umständlicher, sich kleine Mengen von Wasserstoffgas schnell zu verschaffen, wie kleine Mengen von Sauerstoffgas. Ist es nicht nöthig, das hinzuzusetzende Wasserstoffgas vollkommen frei von Wasserdämpfen sei, so entwickelt man das Wasserstoffgas in einer Entbindungsflasche aus Zink und verdünnter Schwefelsäure. Die Entbindungsflasche, in welche man Zink legt und dasselbe mit Wasser übergießt, muß durch einen Kork luftdicht geschlossen sein, durch welchen zwei Löcher gebohrt worden sind. Durch das eine geht ein Trichter mit langem Halse, der beinahe auf den Boden der Flasche reicht; durch das andere Loch geht eine Gasableitungsröhre. Es ist gut, eine sehr kleine Entbindungsflasche anzuwenden. Wenn man Schwefelsäure durch den Trichter gegossen hat, muß man noch so lange warten, bis das entweichende Wasserstoffgas alle atmosphärische Luft aus dem Apparat getrieben hat, und wenn es angezündet wird, ganz ruhig brennt. Die Gasentwicklung muß übrigens sehr langsam geschehen, damit durch das Gas nicht zu viel Wasser mit fortgeführt wird. — Es ist nothwendig, daß zu diesen Versuchen reines Wasserstoffgas angewandt wird. Man muß daher zur Entwicklung desselben destillirtes Zink anwenden.

Man läßt alsdann so viel Wasserstoffgas zu dem Gasgemenge treten, daß das Volum desselben noch einmal so viel beträgt, als das des zur Untersuchung angewandten Gasgemenges. Diese Menge von Wasserstoffgas würde hinreichend sein, mit der ganzen Menge des zu untersuchenden Gases Wasser zu bilden, wenn dies aus reinem Sauerstoffgase bestände und gar kein Stickstoffgas enthielte. Will man indessen die atmosphärische Luft untersuchen, welche beinahe 4 Volum Stickstoffgas gegen 1 Volum Sauerstoffgas enthält, so läßt man weniger

Wasserstoffgas, etwa die Hälfte des Volums vom Gasgemenge, hinzutreten. Wenn nun das Volum des hinzugeleiteten Gases genau gemessen worden ist, leitet man den electricen Funken durch das Gasgemenge. Ein Drittel der Raumverminderung zeigt, wie immer, das Volum des Sauerstoffgases in dem zur Untersuchung angewandten Gasgemenge an. Aus der Menge des Sauerstoffgases ergibt sich die des Stickstoffgases. — Betrug das Gasgemenge von Sauerstoffgas und Stickstoffgas 15 Raumtheile, und sind, nach einem Zusatze von 7 Raumtheilen Wasserstoffgas, von den 22 Raumtheilen, nach Verbrennung durch den electricen Funken, 9 Raumtheile verschwunden, so bestanden jene 15 Raumtheile aus 3 Raumtheilen Sauerstoffgas und 12 vom Stickstoffgas.

Bei der Untersuchung der atmosphärischen Luft hat man kaum nöthig, eine Correction wegen der Feuchtigkeit des nach der Verpuffung gemessenen Gases vorzunehmen, weil die angewandte atmosphärische Luft nicht vollkommen trocken, und das hinzugebrachte Wasserstoffgas gewöhnlich stark feucht ist.

Besteht das Gasgemenge aus Sauerstoffgas, Wasserstoffgas und Stickstoffgas, so läßt man durch einen Theil desselben, ohne irgend etwas hinzuzusetzen, nachdem man das Volum genau bestimmt hat, den electricen Funken schlagen. Nach der Verpuffung bleibt das Stickstoffgas entweder mit Sauerstoffgas oder mit Wasserstoffgas gemengt zurück; man setzt dann Sauerstoffgas hinzu, um zu sehen, ob beim Durchschlagen des electricen Funkens eine Raumverminderung entsteht. Ist dies der Fall, so war nach der ersten Verpuffung Stickstoffgas und Wasserstoffgas zurückgeblieben, und man kann dann leicht die Zusammensetzung des Gasgemenges berechnen. Entstand aber keine Raumverminderung, so besteht das nach der Verpuffung zurückgebliebene Gas aus Stickstoffgas und Sauerstoffgas. Man läßt nun Wasser-

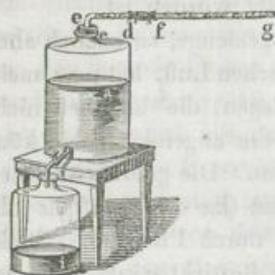
stoffgas hinzutreten, und bringt eine Verpuffung hervor. Von der aus der Raumverminderung berechneten Menge Sauerstoffgas zieht man nun noch die Menge Sauerstoffgas ab, welche vorher hinzugesetzt worden ist.

Zur Untersuchung dieser Gasgemenge, vorzüglich aber zur Untersuchung der atmosphärischen Luft, hat man mehrere andere Methoden vorgeschlagen, die indessen nicht so genaue Resultate geben, wie die angeführte; sie können daher hier übergangen werden. Die gebräuchlichsten der Methoden, nach welchen man das Sauerstoffgas absorbiren läßt, sind die, wo dies durch Phosphor, Stickstoffoxydgas oder Schwefelkalium bewirkt wird. Die beste Methode zur Untersuchung der atmosphärischen Luft nach der, den Sauerstoffgehalt derselben durch Entzündung mit Wasserstoffgas zu bestimmen, scheint die zu sein, welche Brunner vorgeschlagen hat (Poggendorff's Annalen, Bd. XXVII. S. 1.), nach welcher man den Sauerstoffgehalt derselben auf die Weise findet, daß man ein bestimmtes Volum derselben über sehr fein zertheiltes Eisen leitet, welches durch dieselbe oxydirt wird und sich an Gewicht um so viel vermehrt, als Sauerstoff in der angewandten Luft ist. Das Eisen wird durch Reduction von Eisenoxyd mittelst Wasserstoffgas bereitet. Man bedient sich zu dieser Untersuchung eines Apparates, wie er zur Bestimmung des Wassers in der atmosphärischen Luft von Brunner angewandt wird; er ist weiter unten abgebildet.

Die atmosphärische Luft enthält, außer Stickstoffgas und Sauerstoffgas, noch sehr kleine Mengen von Kohlensäuregas und von Wassergas. Zur Bestimmung der Menge des letztern hat man mehrere Instrumente, welche man Hygrometer nennt, durch welche man indessen den Wassergehalt der atmosphärischen Luft nur auf eine mittelbare Weise erkennen kann.

Um indessen den Wassergehalt der atmosphärischen

Luft unmittelbar zu bestimmen, bedient sich Brunner (Poggendorff's Annalen, Band XX. S. 274.) eines sehr einfachen Apparates.



Ein cylindrisches Gefäß *a* ist mit einem Hahn versehen und mit Wasser angefüllt. In *c* wird luftdicht eine rechtwinklicht gebogene Glasröhre *de* eingesetzt, deren horizontaler Schenkel einige Stückchen Chlorcalcium enthält, welche durch etwas lose eingesteckte Baumwolle in *d* und *e* vor

dem Herausfallen geschützt sind. Bei *d* wird mittelst einer Cautschuckröhre die Röhre *gf* angefügt, welche eine hygroskopische Substanz enthält. Hierzu wendet Brunner so viel feinen Asbest an, als erforderlich ist, um die Wand der Röhre zu belegen, und die der durchstreichenden Luft dargebotene Oberfläche so viel zu vergrößern, als es, ohne ihrem Durchströmen ein zu großes Hindernis entgegen zu setzen, geschehen darf. Der Asbest wird hierauf mit gewöhnlicher englischer Schwefelsäure so gleichförmig wie möglich befeuchtet. Nach Brunner ist die mit Asbest gemengte Schwefelsäure dem Chlorcalcium vorzuziehen. Die Röhre wird vor dem Versuche genau gewogen.

Man läßt darauf aus dem Gefäße *a* durch den Hahn das Wasser ab. Das abgelassene Wasser wird in ein Gefäß *i* gelassen, in welchem man dasselbe messen kann. Das abgelassene Wasser wird durch ein eben so großes Volum atmosphärischer Luft ersetzt, welche durch die Röhre *gf* strömen muß, und in derselben seinen Wassergehalt der Schwefelsäure abgibt. Damit dies so vollständig wie möglich geschieht, muß die Geschwindigkeit, mit welcher das Wasser durch den Hahn abfließt, einigermaßen regulirt werden. Geschieht das Abfließen zu

schnell, so könnte ein Theil des Wassergehaltes der Luft von der Schwefelsäure nicht absorbirt werden.

Wägt man nach dem Ausfliessen des Wassers die Röhre *gf*, so zeigt der Gewichtsüberschufs die Menge des Wassers in einem bestimmten Volum der Luft. — Damit nicht durch eine höchst geringe Verdunstung des Wassers im Gefäfs *a* durch die Röhre *de* das Gewicht der Schwefelsäure vermehrt werde, sind in derselben die Stücke von Chlorcalcium angebracht.

Um den Gehalt der atmosphärischen Luft an Kohlensäuregas zu finden, bedient sich Saussure (Poggendorff's Annal., Band XIX. S. 391.) eines Ballons von bekanntem Inhalt, welcher eine enge und gut verschließbare Oeffnung hat. In diesen wird, nachdem die Luft aus demselben durch die Luftpumpe ausgeleert, und derselbe wieder mit zu prüfender Luft gefüllt worden ist, Baryterdewasser gegossen, der Ballon verschlossen und gut umgeschüttelt; man läßt ihn darauf längere Zeit stehen. Länger indessen als einige Tage darf das Barytwasser nicht in Berührung mit der Luft stehen, weil sich sonst, aufer kohlensaurer Baryterde, Krystalle von Barymsuperoxyd bilden. Die erzeugte kohlensaure Baryterde wird durch zwei Operationen fortgenommen. Bei der ersten nimmt man das Barytwasser mit dem darin schwebenden Niederschlage heraus, läßt es sich setzen, gießt das klare Wasser ab, wäscht den Niederschlag und löst ihn in Chlorwasserstoffsäure auf. Bei der zweiten Operation nimmt man mittelst Chlorwasserstoffsäure die an den Wänden des Ballons haftende kohlensaure Baryterde fort. Man vermischt darauf beide chlorwasserstoffsäure Flüssigkeiten, und fällt sie durch Schwefelsäure. Aus der erhaltenen schwefelsauren Baryterde berechnet man die Menge der Kohlensäure in der kohlensauren Baryterde.

Eine ähnliche Methode, wie sich Brunner bedient,

um den Wassergehalt der atmosphärischen Luft zu bestimmen, wendet derselbe zur Bestimmung des Kohlensäuregehalts in der atmosphärischen Luft an (Poggendorff's Annalen, Bd. XXIV. S. 569.). An das Gefäß *a*, welches mit Wasser angefüllt ist, und das zur Einführung und Mischung der Luft bestimmt ist, wird, wie auf S. 596., eine Röhre befestigt, welche indessen in diesem Falle 3 bis $3\frac{1}{2}$ Fufs lang und 3 bis $3\frac{1}{2}$ Linie weit sein muß. Zur bequemen Behandlung ist sie gekrümmt. Der dem Wassergefäß zugekehrte, ein Fufs lange Theil derselben ist mit Asbest und Schwefelsäure versehen, der übrige Theil der Röhre enthält Kalkhydrat, welches durch etwas Baumwolle, die sich in der Krümmung befindet, von dem mit Schwefelsäure benetzten Asbest entfernt gehalten wird. Die Röhre steht wieder mit einer mit Asbest und Schwefelsäure zugerichteten Röhre in Verbindung, welche für sich gewogen wird.

Nachdem die durch Messung des abgeflossenen Wassers dem Volumen nach bestimmte Luft in dieser zuletzt erwähnten Röhre das Wasser abgesetzt hat, läßt sie bei dem ferneren Durchgange durch den Kalk auch die Kohlensäure an diesem zurück. Da sie aber hier im vollkommen trocknen Zustande ankommt, und also Wasser aufnehmen kann, so muß ihr dasselbe durch den letzten Theil der Röhre, welcher mit Schwefelsäure und Asbest angefüllt ist, wieder vollständig entzogen werden. Geschieht dies, so ist klar, daß die Gewichtszunahme der langen Röhre, welche zum Theil mit Schwefelsäure und Asbest, zum Theil mit Kalkhydrat angefüllt ist, das Gewicht der von der durchgeströmten Luft mitgebrachten Kohlensäure anzeigt. Eben so wird der Wassergehalt derselben durch die Gewichtszunahme der mit Schwefelsäure und Asbest allein angefüllten Röhre bestimmt.

Bei diesen Versuchen muß berücksichtigt werden, daß die angewandte Kalkerde gut gebrannt sein muß. Nachdem sie durch einige Tropfen Wasser befeuchtet

und vollkommen zerfallen ist, wird sie noch mit etwas mehr Wasser benetzt, so daß sie beim Umrühren kleine Klümpchen bildet. Man muß suchen, diesen Grad der Befeuchtung zu treffen. Ist die Kalkerde zu trocken, so absorbirt sie nicht kräftig genug; ist sie zu nass, so ist es schwer, sie durch die Krümmung der Röhre einzufüllen. — Das Volumen der zu untersuchenden Luft darf nicht zu klein genommen werden, weil die Gewichtszunahme der Kalkerde dann zu gering ausfällt.

Trennung des Wasserstoffs vom Stickstoff.
Bestimmung des Ammoniaks. — Wie ein Gasgemenge aus Stickstoffgas und Wasserstoffgas untersucht werden kann, ist oben beschrieben worden. Es muß hier nur gezeigt werden, wie die chemische Verbindung des Stickstoffs mit dem Wasserstoff, das Ammoniak, von andern Substanzen getrennt und quantitativ bestimmt wird. Hierbei sind oft viele Schwierigkeiten zu beseitigen. Das genaueste Resultat bei der Untersuchung der ammoniakalischen Verbindungen erhält man, wenn man die mit dem Ammoniak verbundenen Substanzen bestimmt, und dann die Menge des Ammoniaks durch den Verlust findet. Da im Vorhergehenden ausführlich von der quantitativen Bestimmung der unorganischen Säuren gesprochen worden ist, so braucht hier nicht gezeigt zu werden, wie in auflöslichen ammoniakalischen Salzen die Menge der mit dem Ammoniak verbundenen Säure gefunden wird.

Wenn man in einer gewogenen Menge eines ammoniakalischen Salzes die mit Ammoniak verbundene Säure quantitativ bestimmt hat, so findet man jedoch durch den Gewichtsverlust nur die gemeinschaftliche Menge des Ammoniaks und des im Salze enthaltenen Wassers. Alle Verbindungen, welche das Ammoniak mit den Sauerstoffsäuren bildet, enthalten Wasser, von dem wenigstens immer ein Theil mit zur Existenz des Salzes gehört, und nicht daraus verjagt werden kann, ohne zugleich eine Zersetzung des Salzes zu bewirken.

Will man in einer Verbindung die Menge des Ammoniaks bestimmen, so zersetzt man sie durch eine bestimmte Menge einer starken Base in der Hitze, und bestimmt die Menge des dabei entweichenden Wassers. Aus der Gewichtszunahme der hinzugesetzten Base findet man nach der Zersetzung die Menge der Säure, die mit dem Ammoniak verbunden war, woraus sich dann die gemeinschaftliche Menge des Ammoniaks und des entwichenen Wassers ergibt. Wenn man den Gehalt an Wasser in dem ammoniakalischen Salze bestimmt hat, so läßt sich hieraus die Menge des Ammoniaks leicht berechnen.

Soll die Menge des Ammoniaks durch den Verlust, und die des entweichenden Wassers unmittelbar bestimmt werden, so verfährt man auf folgende Weise: Man schüttet so viel des ammoniakalischen Salzes, als man zur Untersuchung anwenden will, in einen kleinen Kolben, wie S. 453. abgebildet ist. Da dieser von sehr starkem Glase sein muß, so kann man ihn nicht aus einer Glasröhre blasen, sondern muß ihn aus der Glashütte nehmen. In Ermangelung eines solchen Kolbens bedient man sich einer kleinen Retorte. Wenn man das Gewicht des Kolbens oder der Retorte bestimmt hat, schüttet man eine beliebige Menge des fein geriebenen Salzes hinein, und reinigt den Hals des Gefäßes mittelst der Fahne einer Feder; dann wägt man zum zweiten Male, und erfährt so die Menge des Salzes, welche zur Untersuchung angewandt wird. Darauf thut man in den Kolben gepulverte reine Kalkerde, wozu sich am besten gebrannter carrarischer Marmor eignet; man nimmt davon etwas mehr als das doppelte Gewicht des ammoniakalischen Salzes. Es wird beides durch Schütteln des Kolbens so genau wie möglich zusammengemengt, und schnell das Gefäß aufs Neue gewogen. Hierauf zieht man den Hals des Kolbens in eine feine Spitze, und biegt diese, so daß dadurch die Form einer Retorte entsteht. Wendet man eine Retorte an, so wird der Hals derselben ebenfalls in eine Spitze aus-

gezogen. Nach dem Ausziehen des Halses wird der Kolben oder die Retorte zum vierten Male gewogen. Man verbindet dann den Hals durch eine Cautschuckröhre mit einer kleinen Vorlage *b*, auf die Weise, wie es S. 453. abgebildet ist. Diese Vorlage hat man mit ganzen Stücken Kalihydrats gefüllt, und mit einer kleinen Glasröhre *c*, welche ebenfalls mit Kalihydrat angefüllt ist, in Verbindung gestellt. Die Glasröhre *c* und die Vorlage *b* mit der Cautschuckröhre werden vor dem Versuch gewogen.

Wenn der Apparat zusammengestellt ist, erhitzt man die Glaskugel nach und nach, und verstärkt dann die Hitze so sehr wie möglich. Das Ammoniakgas entweicht sehr bald, ein Theil des Wassers wird aber hartnäckig von der überschüssig hinzugesetzten Kalkerde und dem entstandenen Kalkerdosalze zurückgehalten, und entweicht erst, wenn man die Glaskugel sehr stark erhitzt. Wenn die Glaskugel von sehr kleinem Umfange ist, so kann das Glühen über einer Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge geschehen; bei gröfseren Gefäfsen geschieht dies in einem kleinen Ofen über freiem Kohlenfeuer. Nach dem Erkalten schneidet man den Hals der Retorte bei *d* ab, und bestimmt das Gewicht derselben. Die Vorlage wird mit der Glasröhre und der Spitze gleichfalls gewogen; man trocknet dann die Spitze und wägt sie für sich allein. Das Gewicht derselben zieht man von dem der Vorlage und der Glasröhre ab, und rechnet es zu dem der Retorte hinzu. Der Verlust, den die Retorte durch das Glühen erlitten hat, besteht aus dem gemeinschaftlichen Gewichte des Ammoniaks und des Wassers. Die Gewichtszunahme, welche das Kalihydrat erhalten hat, zeigt die Menge des Wassers in dem zur Untersuchung angewandten ammoniakalischen Salze an; es ergiebt sich hieraus die Menge des Ammoniaks.

Bei diesem Versuche tritt der unangenehme Umstand ein, dafs manchmal zur gänzlichen Vertreibung des Wassers aus der Retorte eine so grofse Hitze erforderlich ist, dafs das

Glas der Retorte oft dabei erweicht. Wird der Versuch in einem Ofen über freiem Feuer angestellt, so kann auch der Fall eintreten, daß nach dem Erkalten die Retorte nicht mit der gehörigen Genauigkeit gewogen werden kann, was durchaus erforderlich ist. Da nun das Ammoniak schon vollständig beim Anfange der Operation bei einer geringeren Hitze ausgetrieben wird, und nur die vollständige Vertreibung des Wassers eine sehr große Hitze erfordert, so ist es weit zweckmäßiger den Versuch auf folgende Weise anzustellen: Man erhitzt die Retorte nur durch die Flamme einer Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge, und bestimmt nach dem Erkalten das Gewicht derselben, so wie das der Vorlage und der Glasröhre, auf die Weise, wie es eben beschrieben worden ist. Aus dem Gewichtsverlust der Retorte ergibt sich dann die ganze Menge des Ammoniaks und ein Theil des Wassergehalts, der durch das Kalihydrat absorbirt worden ist. Zieht man nun die Gewichtszunahme des Kalihydrats von dem Gewichtsverlust der Retorte ab, so erfährt man mit großer Genauigkeit die Menge des Ammoniaks in dem zur Untersuchung angewandten Salze.

Wenn man mit kleinen Mengen eines ammoniakalischen Salzes, etwa nur mit Quantitäten von ein bis zwei Gramm, arbeitet, so ist es nicht nöthig, die Vorlage *b* anzubringen; man kann dann den Hals der Retorte unmittelbar durch einen Kork in eine Röhre mit Kalihydrat leiten.

Wenn man durch eine sehr starke Hitze alles Wasser aus dem rückständigen Kalkerdesalze in der Retorte vertreibt, so könnte man zugleich die Menge des Wassers sowohl, als auch die des Ammoniaks unmittelbar bestimmen. Man müßte zu dem Ende den Hals der Retorte mit einer Glasröhre in Verbindung bringen, welche mit Kalihydrat angefüllt ist, und diese wieder durch eine Cautschuckröhre mit einer andern Glasröhre verbinden, welche mit Chlorcalcium angefüllt ist. Beide Glasröhren müssen einzeln vor dem Versuche gewogen werden. Die

Gewichtszunahme, welche das Kalihydrat erhält, würde dann die Menge des Wassers, und die, welche das Chlorcalcium erhalten hätte, die Menge des Ammoniaks in dem zur Untersuchung angewandten ammoniakalischen Salze anzeigen. Es ist jedoch noch nicht durch Versuche ausgemacht, ob auf diese Weise ein genaues Resultat erhalten wird.

In einigen Fällen kann man in einem Salze die gemeinschaftliche Menge des Wassers und des Ammoniaks durch den Gewichtsverlust finden, den das Salz beim Glühen erleidet. Dies findet bei einigen Doppelsalzen statt, welche ein Ammoniaksalz mit einem andern Salze mit feuerbeständiger Base bildet. Durch Glühen verbindet sich die Säure des Ammoniaksalzes mit dem Salze mit feuerbeständiger Base zu einem sauren Salze. Es ist dies z. B. der Fall bei Doppelsalzen von phosphorsaurem oder arseniksaurem Ammoniak mit andern phosphorsauren und arseniksauren Salzen.

Auch bei ammoniakalischen Salzen, deren Säure selbst im reinen Zustande entweder ganz feuerbeständig ist, oder doch nur durch starkes Glühen zersetzt wird, kann durch schwaches Glühen in offenen Gefäßen der gemeinschaftliche Gehalt an Wasser und Ammoniak bestimmt werden. Dies findet statt bei den Verbindungen des Ammoniaks mit der Titansäure, Molybdänsäure, Wolframsäure, Antimonensäure, antimonichten Säure, Tantalsäure u. s. w. In einigen wenigen dieser Verbindungen wird beim Glühen beim Ausschluss der Luft durch Zersetzung des Ammoniaks die Säure in eine niedrige Oxydationsstufe verwandelt.

Man kann das Ammoniak in den ammoniakalischen Salzen unmittelbar auf die Weise quantitativ bestimmen, dass man es mit Chlorwasserstoffsäure verbindet, und das Chlorwasserstoff-Ammoniak durch Platinchlorid in das in Weingeist unlösliche Doppelsalz von Chlorwasserstoff-Ammoniak und Platinchlorid verwandelt. Ist das ammoniakalische Salz im Weingeist löslich, so setzt man zu der weingeistigen Auflösung einer gewogenen Menge dessel-

ben eine weingeistige Auflösung von Platinchlorid und etwas Chlorwasserstoffsäure, wodurch sogleich das erwähnte Doppelsalz gebildet wird, und sich ausscheidet. Je weniger Wasser der angewandte Weingeist enthält, um so vollständiger erfolgt die Ausscheidung dieses Salzes. Man filtrirt dasselbe, und wäscht es gut vermittelst Weingeist aus. Hat man ein gewogenes Filtrum angewandt, so kann man aus dem Gewichte des getrockneten Doppelsalzes die Menge des darin enthaltenen Ammoniaks nach den Tabellen berechnen.

Es ist indessen genauer, und weit weniger umständlich, durch Glühen das erwähnte Doppelsalz in metallisches Platin zu verwandeln, dessen Gewicht zu bestimmen, und daraus nach den Tabellen die Menge des Ammoniaks zu berechnen, welches in dem Salze enthalten war. Dann ist es natürlich nicht nöthig, ein gewogenes Filtrum anzuwenden. Wenn indessen das Glühen des Doppelsalzes nicht mit Vorsicht geschieht, so entweicht mit den Dämpfen des Chlorwasserstoff-Ammoniaks und des Chlors leicht etwas von dem unzersetzten Salze, und sogar etwas metallisches Platin. Man vermeidet diesen Verlust leicht auf die Weise, dafs man das Doppelsalz vor dem Glühen nicht aus dem Filtrum schützt, sondern in demselben eingewickelt in einem Platintiegel mit aufgelegtem Deckel lange Zeit mäfsig erhitzt, wobei das Filtrum langsam verkohlt, und das Chlorwasserstoff-Ammoniak allein mit Chlor entweicht, ohne die geringste Menge vom unzersetzten Doppelsalze mechanisch mit fort zu reifsen. Die Kohle des Filtrums läfst sich zwar dann bei stärkerer Hitze schwerer zu Asche verbrennen; es wird indessen dadurch ein Verlust an Platin ganz vermieden.

Ist das zu untersuchende ammoniakalische Salz zwar im Wasser, aber nicht im Weingeist auflöslich, so wendet man eine möglichst concentrirte wäfsrige Auflösung

des Salzes an, setzt zu dieser etwas Chlorwasserstoffsäure, eine weingeistige Auflösung von Platinchlorid, und darauf eine beträchtliche Menge von sehr starkem Weingeist. Es scheidet sich das Doppelsalz aus, das mit Weingeist ausgesüßt wird. Die in dem ammoniakalischen Salze enthaltene Säure ist, wenn das Salz im Wasser auflöslich ist, immer auch im Weingeist auflöslich.

Ist indessen das ammoniakalische Salz zwar im Wasser löslich, aber mit andern nicht Ammoniak enthaltenden Salzen gemengt, die wohl im Wasser, aber nicht im Weingeist auflöslich sind, deren Basen indessen nicht mit Platinchlorid wie Kali unlösliche oder schwerlösliche Doppelverbindungen bilden, so werden, bei der so eben erwähnten Behandlung, mit dem unlöslichen Doppelsalze auch diese Salze gefällt. Man süßt den Niederschlag mit Weingeist aus, und behandelt ihn auf dieselbe Weise, wie das Doppelsalz allein; darauf übergießt man im Platintiegel die geglühte Verbindung mit Wasser, das fein zertheiltes Platin ungelöst zurückläßt, während die übrigen Salze aufgelöst werden. Wegen der großen specifischen Schwere des erstern sondert es sich leicht vollständig ab, besonders wenn etwas Chlorwasserstoffsäure zum Wasser gesetzt und dasselbe erwärmt wird, so daß die Auflösung leicht davon abgossen werden kann. Man wiederholt das Aufgießen des Wassers, bis alle Salze aufgelöst sind und reines Platin zurückgeblieben ist, das getrocknet, geglüht, und seinem Gewichte nach bestimmt wird.

Ist hingegen die ammoniakalische Verbindung ganz unlöslich im Wasser, so kann man sie in einigen Fällen in Chlorwasserstoffsäure auflösen, und dann so verfahren, wie es so eben gezeigt worden ist; in andern Fällen hingegen kann man durch eine starke Base das Ammoniak aus seiner Verbindung gasförmig entwickeln, und es in Chlorwasserstoffsäure auflösen, um es mittelst Pla-

tinchlorid in das im Weingeist unlösliche Doppelsalz von Chlorwasserstoff-Ammoniak und Platinchlorid zu verwandeln.

Zur Zersetzung der ammoniakalischen Verbindung bedient man sich in den meisten Fällen am besten des Baryterdehydrats. Wendet man statt desselben Kalihydrat an, so springen bei den Versuchen nach der Erhitzung sehr häufig die angewandten Retorten. Man kann sich aber oft einer Mischung von Kalihydrat mit vielem Baryterdehydrat bedienen.

Man wägt die Ammoniakverbindung in einer kleinen Retorte ab, welche aus dickem, schwer schmelzbarem Glase besteht, das eine Abwechselung der Temperatur, ohne zu springen, ziemlich gut ertragen kann. Man bringt darauf in die Retorte einen großen Ueberschuss von Baryterdehydrat, oder eine Mischung desselben mit Kalihydrat, mengt alles innig durch Umschütteln, und bedeckt das Gemenge mit Baryterdehydrat. Der Hals der kleinen Retorte wird darauf in eine lange und feine Spitze ausgezogen, und diese in eine kleine Flasche geleitet, welche ungefähr bis zur Hälfte ihres Volums mit Wasser gefüllt ist. Die Spitze der Retorte muß ungefähr $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{2}$ Zoll über der Oberfläche des Wassers endigen; der Hals der Retorte geht durch einen Kork in die Flasche. Durch diesen Kork geht noch eine Glasröhre in eine zweite Flasche, welche concentrirte Chlorwasserstoffsäure enthält. Die Röhre reicht bis unter die Oberfläche der Säure. Die Verbindung der Retorte mit der ersten Flasche und die zwischen dieser und der zweiten sind luftdicht; die zweite Flasche selbst wird hingegen nicht luftdicht verkorkt.

Die Retorte wird darauf erhitzt; der Strom des entweichenden Ammoniakgases geht in die erste Flasche, löst sich in dem Wasser derselben auf, und nur wenige atmosphärische Luft geht durch die Säure der zweiten Flasche. Das wenige dieselbe begleitende Ammoniakgas

löst sich in der Säure auf, und nur unmittelbar über der Oberfläche derselben entstehen einige schwache Nebel von Chlorwasserstoff-Ammoniak, von denen aus der Flasche keine entweichen.

Wenn kein Ammoniakgas aus der Retorte mehr entweicht, wird dieselbe nicht länger mehr erhitzt. Man kann sehen, daß die Entwicklung desselben aufgehört hat, daß das Wasser, welches aus dem Hydrate zugleich mit dem Ammoniak entweicht, im Halse bleibt und bei der geringsten Abkühlung der Retorte in dieselbe zurücktreten will. Durch dieses zugleich entweichende Wasser wird auch alles Ammoniak in die Flasche geführt, und nichts davon bleibt in der Retorte.

Beim Erkalten der Retorte steigt sogleich die Säure aus der zweiten Flasche in die erste und erfüllt den leeren Raum derselben mit Nebeln von Chlorwasserstoff-Ammoniak. Die lange feine Spitze der Retorte wird dann sogleich abgeschmolzen. Nachdem sich die Nebel im Wasser aufgelöst haben, wird der Inhalt der ersten Flasche, und auch noch der Theil der Säure, welcher in der zweiten geblieben ist, vereinigt und mit einer Auflösung von Platinchlorid im Ueberschuß versetzt. Die Flüssigkeit wird darauf sehr langsam im Wasserbade beinahe bis zur Trockniß abgedampft, und dann mit wasserfreiem Weingeist übergossen. Das sich bildende unlösliche Doppelsalz wird darauf filtrirt, mit Alkohol von allem anhängenden Platinchlorid abgewaschen, und so behandelt, wie es vorher gezeigt wurde.

Wenn man aus Auflösungen auf diese Weise Ammoniak entwickeln will, um es quantitativ zu bestimmen, so bedient man sich einer ähnlichen Vorrichtung; nur wird die Auflösung in eine größere tubulirte Retorte oder in einen Kolben gethan, und in demselben mit Baryterde- oder Kalihydrat versetzt. Es ereignet sich hierbei, daß bei Anwendung des letztern die Masse stark schäumt, und sogar übersteigen kann, weshalb die Anwendung des

Baryterdehydrats vorzuziehen ist. Man erhält die Flüssigkeit so lange im Kochen, bis die Hälfte vom Wasser desselben überdestillirt worden ist. — Dieser Methode kann man sich bedienen, um das Ammoniak in Mineralwassern quantitativ zu bestimmen, nachdem man sie vorsichtig durch Abdampfen im Wasserbade concentrirt hat.

In festen Verbindungen, welche Ammoniak enthalten, kann dasselbe auch noch auf die Weise quantitativ bestimmt werden, daß man dieselben nach einer Methode, wie sie weiter unten ausführlich wird gezeigt werden, mit Kupferoxyd wie organische Verbindungen behandelt. Das Ammoniak verwandelt sich dadurch in Stickstoffgas, das gemessen, und in Wasser, das gewogen wird. Es ist schwer, bei diesen Versuchen das Stickstoffgas rein von jeder Spur von Stickstoffoxydgas zu erhalten. Um die Erzeugung dieses Gases zu vermeiden, muß das Kupferoxyd mit fein zertheiltem metallischen Kupfer gemengt werden.

Nach den hier angeführten Methoden werden nicht nur die Verbindungen der Sauerstoffsäuren mit dem Ammoniak untersucht, sondern auch die der Wasserstoffsäuren mit dem Ammoniak. Obgleich letztere Verbindungen kein Krystallisationswasser enthalten, so wird bekanntlich doch aus diesen, wenn sie durch Basen zersetzt werden, durch den Sauerstoff derselben und den Wasserstoff der Säuren Wasser gebildet; es zeigen daher diese Verbindungen bei der quantitativen Bestimmung ihrer Bestandtheile dieselben Erscheinungen, wie die durch Sauerstoffsäuren gebildeten Ammoniaksalze.

Ist gasförmiges Ammoniak mit andern Gasen gemengt, welche durch Wasser nicht absorbirt werden, so trennt man es hierdurch von diesen. Durch trocknes Chlorcalcium liefse sich indessen das Ammoniakgas wohl von allen Gasarten trennen, mit denen es gemengt vorkommen könnte.

Trennung des Wasserstoffs vom Chlor, Brom, Jod und Cyan. — Die Verbindung des Wasserstoffs

serstoffs mit Chlor, Brom, Jod und Cyan, oder die Chlorwasserstoffsäure, die Bromwasserstoffsäure, die Jodwasserstoffsäure und die Cyanwasserstoffsäure, werden in ihren Auflösungen in Wasser nach Methoden quantitativ bestimmt, die zum Theil im Vorhergehenden schon angegeben sind. Zur Fällung der Chlorwasserstoffsäure bedient man sich der salpetersauren Silberoxydauflösung. Auch zur Fällung der Brom- und Jodwasserstoffsäure kann diese wohl angewandt werden. Bei der quantitativen Bestimmung der Cyanwasserstoffsäure scheint ebenfalls eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd am besten angewandt werden zu können. Aus der Menge des gefällten Cyansilbers wird die Menge der Säure in der Auflösung berechnet; vielleicht würde es sicherer sein, das Cyansilber durch Glühen in Silber zu verwandeln, um aus dem Gewichte desselben die Menge des Cyansilbers, und daraus das der Cyanwasserstoffsäure zu berechnen. Hierbei würde es indessen nöthig sein, daß sich in der Auflösung, neben der Cyanwasserstoffsäure, nicht Chlorwasserstoffsäure befände. Die eben beschriebene Methode der quantitativen Bestimmung der Cyanwasserstoffsäure scheint ein besseres Resultat zu geben, als eine andere, obgleich diese häufiger angewandt wird. Nach dieser setzt man zu der wässrigen Cyanwasserstoffsäure erst eine Auflösung von Kali, worauf man eine Auflösung von Eisen, welche Eisenoxyd und Eisenoxydul zugleich enthält, und zuletzt noch verdünnte Chlorwasserstoffsäure hinzufügt; aus der Menge des entstandenen Berliner Blau's wird dann die Menge der Cyanwasserstoffsäure berechnet. Diese Methode giebt indessen fast immer unrichtige Resultate.

Ist Chlorwasserstoffsäure im gasförmigen Zustande mit andern Gasarten gemengt, die in Wasser fast ganz unlöslich sind, so bedient man sich des Wassers zur Absorption des Chlorwasserstoffgases, von welchem es schnell vollständig absorbirt wird. Vom Kohlensäuregas kann es noch

auf die Weise getrennt werden, dafs man zu dem Gasgemenge beider, durch das Quecksilber hindurch, Stücke von Borax bringt, welche das Chlorwasserstoffgas absorbiren, hingegen auf das Kohlensäuregas nicht einwirken.

Trennung des Wasserstoffs von der Kohle. Trennung der Kohlenwasserstoffgase von andern Gasarten. — Die Verbindungen der Kohle mit dem Wasserstoff sind theils gasförmig, theils flüssig, theils fest. Sie können oft mit einander gemengt vorkommen, doch ist die Trennung derselben dann mit Schwierigkeiten verknüpft. Kommen die beiden gasförmigen Verbindungen der Kohle mit dem Wasserstoff, das Kohlenwasserstoffgas im Minimum von Kohle (Sumpfgas, Grubengas), und das im Maximum von Kohle (ölbildendes Gas) zusammen gemengt vor, wie dies der Fall ist bei dem Gasgemenge, das zur Erleuchtung gebraucht und durch Destillation der Steinkohlen und des Oeles erhalten wird, so trennt man sie, nach Henry (*Annales de Chimie et de Physique, T. XVIII. pag. 72.*), auf die Weise, dafs man sie mit Chlorgas behandelt. Das Chlorgas verbindet sich im Finstern nur mit dem ölbildenden Gase zu Chloräther; beim Sonnenschein verbindet es sich mit dem Sumpfgase zu Chlorwasserstoffsäure und zu Kohlensäure. Die Trennung der beiden Arten von Kohlenwasserstoffgas durch Chlor kann natürlich nur über Wasser, nicht über Quecksilber geschehen, weil durch dieses das Chlorgas absorbirt wird. Zuerst läfst man in eine graduirte Glasröhre über Wasser Chlorgas steigen, und misst das Volum desselben; darauf läfst man das zu untersuchende Gasgemenge, das zuvor in einer andern graduirten Glasröhre gemessen worden ist, zu dem Chlorgase steigen. Je mehr ölbildendes Gas in dem Gasgemenge enthalten ist, desto weniger Chlorgas ist nöthig, weil dann nur ein Volum desselben erfordert wird, um mit einem Volum des ölbildenden Gases Chloräther zu bilden. Damit die Wirkung des Chlors im Finstern geschehen kann, ist es am

besten, über die Glasröhre ein Futteral von Pappe zu stellen. Geschieht der Versuch bei Kerzenlicht, so ist dies kaum nöthig. Wenn nun das Gemenge eine Viertelstunde gestanden hat, ist aller Chloräther abgeschieden. Es ergibt sich dann aus der Raumverminderung das Volum des ölbildenden Gases, da dies die Hälfte vom Volum des verschwundenen Gases beträgt. Man setzt darauf das Gemenge den Sonnenstrahlen, oder bloß dem Tageslichte aus, wobei sich das Sumpfgas durch das Chlor in Chlorwasserstoffsäure, die sogleich vollständig vom Wasser aufgelöst wird, und in Kohlensäure verwandelt. Es geschieht die Verwandlung durch Einwirkung der Sonnenstrahlen schneller, als durch das bloße Tageslicht. Ist bei diesem Versuche ein Uebermaafs von Chlorgas angewandt worden, so wird nach der Zersetzung das Gas, das aus Kohlensäuregas und Chlorgas besteht, vollständig von einer Auflösung von Kali absorbirt. Dies ist nicht der Fall, wenn zu wenig Chlorgas hinzugesetzt worden ist, wodurch sich nur Kohlenoxydgas bildet, das durch Kaliallösung nicht absorbirt wird, oder wenn in dem zur Untersuchung angewandten Gasgemenge noch andere Gasarten vorhanden waren. Es gehören vier Volum Chlorgas dazu, um ein Volum Kohlenwasserstoff im Minimum von Kohle in Kohlensäure und in Chlorwasserstoffsäure zu verwandeln. — Diese Trennungsmethode kann nicht so genaue Resultate geben, wie man bei andern Gasversuchen erhalten kann. Da der Versuch über Wasser angestellt werden muß, so wird durch dieses Kohlensäuregas und Chlorgas aufgelöst, weshalb nicht das richtige Volum gemessen werden kann; nimmt man hingegen Wasser, das mit Chlor gesättigt ist, so bildet sich schon Chloräther, wenn das zu untersuchende und schon gemessene Gasgemenge hindurch geleitet wird. Ferner bildet sich nach Absorption des ölbildenden Gases etwas Chloräthergas, durch welches das Volum des im Finstern nicht absorbirten Gases etwas vergrößert wird.

Entzündet man in einer Röhre, wie sie S. 577. abgebildet worden ist, ein Volum des Kohlenwasserstoffgases im Minimum von Kohle mit etwas mehr als dem doppelten Volum von Sauerstoffgas, vermittelt eines electrischen Funkens, so wird es vollständig in Wasser und Kohlensäuregas verwandelt; das sich bildende Kohlensäuregas hat ein eben so großes Volum, wie das zur Untersuchung angewandte Kohlenwasserstoffgas. Man bestimmt nach der Zersetzung das Volum des erhaltenen Kohlensäuregases auf die bekannte Weise vermittelt Kalihydrats, und trennt es so vom überschüssig hinzugesetzten Sauerstoffgase.

Verbrennt man auf ähnliche Weise ein Volum Kohlenwasserstoffgas im Maximum von Kohle mit etwas mehr als dem dreifachen Volum Sauerstoffgas, so verwandelt sich dies ebenfalls vollständig in Wasser und in Kohlensäuregas; das Volum des sich bildenden Kohlensäuregases beträgt dann aber doppelt so viel, als das des angewandten Kohlenwasserstoffgases. — Besteht nun ein Gasgemenge aus beiden Arten von Kohlenwasserstoffgas, so kann man durch das Volum des erhaltenen Kohlensäuregases sehr gut das Verhältniß der beiden gemengten Gasarten finden, wenn man vorher das Volum des Gemenges genau bestimmt hat. Man bringt nach der Zersetzung Kalihydrat in das Gas, und bestimmt aus der Raumverminderung das Volum des entstandenen Kohlensäuregases, das immer mehr betragen muß, als das Volum des zur Untersuchung angewandten Gasgemenges. Der Ueberschuß entspricht nun gerade dem Volum des im Gasgemenge enthaltenen ölbildenden Gases, wodurch sich dann das des Sumpfgases ebenfalls ergibt. Beträgt z. B. das Gasgemenge 50 Volum, und das des erhaltenen Kohlensäuregases 80 Volum, so enthält das Gasgemenge 30 Volum vom ölbildenden Gase und 20 Volum vom Sumpfgase.

Es ist indessen gefährlich, diesen Versuch anzustellen, besonders wenn sich in dem Gasgemenge viel ölbil-

dendes Gas befindet. Die Zersetzung desselben geschieht nämlich mit einer so gewaltsamen Verpuffung, daß die dicksten Röhren leicht dadurch zertrümmert werden können. Es ist daher gut, nicht viel vom Gase mit einem Male zu verpuffen, und die Glasröhre vor der Verpuffung mit einem Tuche zu umwickeln.

Enthält das Gasgemenge freies Wasserstoffgas, so bekommt man durch diesen Versuch keine genaue Resultate.

Die Gasgemenge, in welchen beide Arten von Kohlenwasserstoffgas enthalten sind, können aufser diesen beiden Gasen noch freies Wasserstoffgas, Kohlenoxydgas, Kohlensäuregas und Stickstoffgas enthalten. Diese sechs Gasarten werden auf folgende Weise von einander getrennt. Man bestimmt zuerst das Volum des Gemenges über Quecksilber, und läßt durch etwas befeuchtetes Kalihydrat, das man vermittelst eines feinen Eisendrahtes durch das Quecksilber in das Gas bringt, das Kohlensäuregas absorbiren. Das Kali wird dann wieder herausgenommen, und durch die Raumverminderung das Volum des Kohlensäuregases bestimmt. Darauf bringt man Kalium in den oberen Theil der geeigneten Glasröhre, und erhitzt dies. Das Kalium zersetzt das Kohlenoxydgas vollständig, wenn es in hinreichender Menge angewandt worden ist, ohne auf die andern Gasarten zu wirken; die Kohle des Kohlenoxydgases setzt sich auf das Kalium ab, während der Sauerstoff desselben sich mit dem Kalium verbindet. Durch die entstandene Raumverminderung bestimmt man das Volum des Kohlenoxydgases. Ein gemessenes Volum des rückständigen Gases behandelt man darauf über Wasser im Finstern mit Chlorgas auf die Weise, wie es oben gezeigt worden ist, wodurch nur das ölbildende Gas absorbirt wird; das rückständige Gas wird dann mit Chlorgas beim Zutritt des Tageslichtes behandelt, wodurch dieses sich mit dem Sumpfgase und Wasserstoffgase verbindet. Man vermeidet hier-

bei den Zutritt der Sonnenstrahlen, weil durch diese eine Explosion entstehen kann, wenn sich viel freies Wasserstoffgas im Gemenge befindet. Das Sumpfgas hinterläßt Kohlensäuregas; die aus diesem Gase und dem Wasserstoffgase durch das Chlor sich bildende Chlorwasserstoffsäure wird durch das Wasser absorbirt. Das rückständige Gas schüttelt man mit Quecksilber, wodurch das freie Chlorgas absorbirt wird. Darauf läßt man auf die bekannte Weise das Kohlensäuregas durch Kali absorbiren, und bestimmt das Volum desselben. Hierdurch erfährt man die Menge des Sumpfgases, da das Volum desselben eben so groß ist, als das des gebildeten Kohlensäuregases. Der Rückstand besteht aus Stickstoffgas, das nun gemessen wird; das Volum des Wasserstoffgases ergibt sich durch den Verlust. — Es versteht sich, daß dieses Verfahren Resultate giebt, die sich der Wahrheit nur ziemlich, und oft ziemlich entfernt nähern. Da indessen die Untersuchung solcher Gasarten fast immer nur eines technischen Zweckes wegen angestellt wird, so ist das erhaltene Resultat zu diesem Zwecke hinreichend genau.

Ist Kohlenwasserstoffgas nicht mit allen diesen Gasarten, sondern nur mit einigen derselben gemengt, so kann die Analyse auf eine einfachere Weise geschehen. Das Sumpfgas enthält gewöhnlich, außer Kohlenwasserstoffgas im Minimum von Kohle, noch Kohlensäuregas und atmosphärische Luft, oder vielmehr Stickstoffgas und Sauerstoffgas. Das Volum des Kohlensäuregases findet man durch Absorption mittelst Kali's; das Volum des Sauerstoffgases findet man in diesem Falle am besten und hinlänglich genau durch Absorption mittelst Phosphor, den man nach Hinwegnahme des Kali's in den oberen Theil der Glasröhre bringt. Läßt man dann das Kohlenwasserstoffgas sich beim Tageslicht durch Chlorgas über Wasser zersetzen, so bleibt, nach Hinwegnahme des gebildeten Kohlensäuregases und des überschüssigen Chlorgases mittelst Kali, das Stickstoffgas übrig.

Um in den vielen Verbindungen der Kohle mit dem Wasserstoff die Menge beider zu bestimmen, ist es am besten, die Verbindung, sie mag nun fest, flüssig, oder selbst gasförmig sein, durch Verbrennen mittelst Kupferoxyd in Wasser und Kohlensäure zu verwandeln. Die Methode, die man dabei befolgen muß, wird weiter unten ausführlich beschrieben werden.

Trennung des Wasserstoffs vom Phosphor. — Die Verbindungen des Phosphors mit dem Wasserstoff, welche gasförmig sind, können am besten auf die Weise untersucht werden, daß man sie über eine gewogene Menge von trockenem Kupferchlorid oder Schwefelkupfer leitet, während dieses sehr schwach erhitzt wird. Der Wasserstoff des Phosphorwasserstoffgases bildet dann mit dem Chlor Chlorwasserstoffgas, oder mit dem Schwefel Schwefelwasserstoffgas, welches entweicht, während sich die ganze Menge des Phosphors mit dem Kupfer zu Phosphorkupfer verbindet; das Phosphorkupfer enthält daher mehr oder weniger Phosphor, je nachdem mehr oder weniger davon im Phosphorwasserstoffgase enthalten war. Aus dem Gewicht des erhaltenen Phosphorkupfers, in welchem die Menge des Kupfers bekannt ist, weil zum Versuche eine gewogene Menge von Chlor- oder Schwefelkupfer genommen wurde, berechnet man die Zusammensetzung des Phosphorwasserstoffgases. Das aus alkalischen Auflösungen und Phosphor durch Kochen bereitete Phosphorwasserstoffgas enthält immer Wasserstoffgas, das nur mit demselben gemengt ist. Das Schwefelkupfer wird indessen gar nicht vom Wasserstoffgase angegriffen, und das Chlorkupfer erst bei einer größern Erhitzung, als zum Versuche erfordert wird, so wie dies auch beim gebildeten Phosphorkupfer der Fall ist.

Um das Phosphorwasserstoffgas vom beigemengten Wasserstoffgase zu trennen, bedient man sich einer concentrirten salpetersauren Silberoxydauflösung, welche das

Phosphorwasserstoffgas absorbirt und das demselben beigemengte Wasserstoffgas hinterläßt.

Trennung des Wasserstoffs vom Schwefel. — Die gasförmige Verbindung des Schwefels mit dem Wasserstoff, das Schwefelwasserstoffgas, wird seiner Menge nach auf eine Weise bestimmt, die schon oben, S. 306., angegeben ist. Will man das Volum desselben in einem Gasgemenge bestimmen, so kann man es durch mehrere Substanzen vollständig absorbiren lassen. Am besten geschieht dies auf dieselbe Weise, wie beim Kohlensäuregas, vermittelt eines Stückes befeuchteten Kalihydrats, welches man an einem dünnen Eisendraht durch das Quecksilber in das Gasgemenge bringt; es wird dies vollständig dadurch absorbirt. Sind aber in dem Gemenge noch andere Gase, welche ebenfalls vollständig durch das Kalihydrat absorbirt werden, wie z. B. Kohlensäuregas, oder einige gasförmige Säuren, so bedient man sich zur Absorption des Schwefelwasserstoffgases des stark mit Essigsäure befeuchteten essigsauren Bleioxyds; man kann statt dessen auch eine concentrirte Auflösung von essigsaurem Bleioxyd, zu welcher Essigsäure gesetzt worden ist, anwenden. Hiervon wird das Kohlensäuregas nicht absorbirt. Ist Chlorwasserstoffgas und Schwefelwasserstoffgas im Gemenge enthalten, so könnte man sich zur Trennung einer sehr kleinen Menge von Wasser bedienen, welche das Chlorwasserstoffgas leicht auflöst, das Schwefelwasserstoffgas aber nur in einer weit geringeren Menge aufnimmt. Da indessen das Schwefelwasserstoffgas auch nicht unlöslich in Wasser ist, so bedient man sich am besten des Borax zur Trennung beider Gasarten, dessen Gebrauch von Cluzél (*Annales de Chimie, T. LXXXIV, pag. 110.*) vorgeschlagen ist. Dieser absorbirt langsam das Chlorwasserstoffgas, wenn man ihn auch in Stücken anwendet. Da der Borax nur alle stark sauren Gase absorbirt, so kann man sich desselben auch zur Trennung

des schweflichtsauren Gases vom Kohlensäuregase bedienen; doch ist die Methode, beide Gasarten durch braunes Bleioxyd auf die Weise zu trennen, wie es oben, S. 434., gezeigt worden ist, dieser vorzuziehen.

Bei allen Versuchen mit Schwefelwasserstoffgas über Quecksilber muß berücksichtigt werden, daß dieses Gas schon in der Kälte durch das Quecksilber langsam zersetzt wird, indem dieses Schwefel aufnimmt und Wasserstoffgas zurückläßt; das Volum bleibt dabei unverändert.

Wenn sich Schwefelwasserstoff in einer Flüssigkeit aufgelöst befindet, so ist es am besten, die Menge desselben auf die Weise zu bestimmen, daß man zu der Flüssigkeit die Auflösung von einem metallischen Oxyde setzt, mit welchem der Schwefelwasserstoff ein unlösliches Schwefelmetall bildet. Man kann sich hierzu einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd, oder von Kupferchlorid bedienen; weniger gut ist es, essigsaures Bleioxyd hierzu anzuwenden. Hat man das Schwefelmetall abgesondert, so thut man wohl, das erhaltene Schwefelsilber oder Schwefelkupfer vollständig durch rauchende Salpetersäure zu oxydiren. Die entstandene Schwefelsäure wird dann durch ein Baryterdesalz als schwefelsaure Baryterde gefällt; man bestimmt das Gewicht derselben, und berechnet daraus die Menge des Schwefelwasserstoffs. — Diese Methode ist in jeder Hinsicht der vorzuziehen, nach welcher aus dem Gewichte des Schwefelmetalls die Menge des Schwefelwasserstoffs berechnet wird. Denn bei Gegenwart von Chlormetallen könnte durch die salpetersaure Silberoxydauflösung zugleich mit dem Schwefelsilber auch Chlorsilber gefällt werden; man würde dies zwar durch Zusatz von Ammoniak verhindern können, doch könnten hierdurch wieder andere Stoffe niedergeschlagen werden. Wie man sich dieser Methode bedienen muß, um das Schwefelwasserstoffgas in einem Mineralwasser zu bestimmen, ist oben, S. 569., angeführt worden.

Trennung des Wasserstoffs vom Selen und Tellur. — Die gasförmigen Verbindungen des Selen und des Tellurs mit dem Wasserstoff haben mit dem Schwefelwasserstoffgase so viel Aehnlichkeit, dass sie auf ähnliche Weise, wie dieses, von anderen Gasarten getrennt und ihrer Menge nach bestimmt werden können.

Analyse der organischen Substanzen. — Es bleibt nun noch übrig, von der quantitativen Bestimmung der festen, flüssigen und auch der gasförmigen wasserstoffhaltigen Substanzen zu reden, die außer Wasserstoff noch Kohle und Sauerstoff, oder auch Kohle, Sauerstoff und Stickstoff enthalten. Es sind dies die sogenannten organischen Substanzen. Die Kenntniss der Zusammensetzung derselben hat besonders in neueren Zeiten ein großes wissenschaftliches Interesse erhalten.

Es kann in diesem Handbuche nicht von der Zerlegung der organischen Körper in ihre sogenannten näheren Bestandtheile die Rede sein, sondern nur erörtert werden, wie man sie in ihre sogenannten entfernteren Bestandtheile am genauesten zerlegt. Dies geschieht auf die Weise, dass man die elementaren Stoffe oxydirt; der Wasserstoff wird in Wasser, und die Kohle in Kohlensäure verwandelt und als Kohlensäuregas bestimmt; nur der Stickstoff wird dabei nicht oxydirt, sondern als Stickstoffgas erhalten. Hat man die Menge des gebildeten Wassers genau gewogen, und das Volum des erhaltenen Kohlensäuregases und Stickstoffgases gemessen, so kann man daraus die Zusammensetzung der zur Untersuchung angewandten Substanz finden, wenn man, wie dies fast immer am besten geschieht, den Sauerstoffgehalt aus dem Verlust bestimmt.

Die Analyse der Substanzen, welche keinen Stickstoff enthalten, ist einfacher, als die der stickstoffhaltigen; auch giebt erstere weit genauere Resultate, als die der letzteren. Besonders schwierig ist die Bestimmung des Stickstoffgehalts bei den Substanzen, deren Stickstoffgehalt

sehr gering oder sehr groß ist, wie bei den Substanzen, die Ammoniak enthalten.

Gay-Lussac und Thénard, so wie Berzelius, bedienten sich früher zu der Verbrennung der organischen Substanzen des chlorsauren Kali's, welches indessen jetzt nicht mehr angewandt wird. Es wurde die zu untersuchende Substanz damit zusammengemengt und geglüht; wobei sich die einzelnen Bestandtheile durch das aus dem chlorsauren Kali frei werdende Sauerstoffgas oxydirten. Gay-Lussac und Thénard, welche die ersten genauen Analysen in dieser Art anstellten, wandten hierbei ein sehr sinnreich von ihnen erdachtes Instrument an (*Recherches physico-chimiques, T. II. pag. 269.*). Da man indessen bei dieser Methode das entstehende Wasser nicht unmittelbar wägen kann, sondern das Gewicht desselben aus dem Verluste bestimmen muß, so läßt sich auf diese Weise der Wasserstoffgehalt der Substanz mit weit milderer Genauigkeit bestimmen, als durch Wägen des gebildeten Wassers. Es haben daher die Erfinder sich später dieses Instrumentes nicht mehr bedient.

Die Methode, deren sich Berzelius früher, aber jetzt nicht mehr, zur Analyse der organischen Substanzen bediente, als er noch zur Verbrennung derselben das chlorsaure Kali anwandte, war folgende (dessen Lehrbuch der Chemie, Bd. III. S. 161.): Er vermischt die Substanz entweder allein, oder besser, an eine Base, gewöhnlich Bleioxyd, gebunden, mit chlorsaurem Kali, und legt sie in eine lange Glasröhre, die an einem Ende zugeschmolzen ist. Diese Röhre hat einen halben Zoll innern Durchmesser. Das Zusammenmengen geschieht auf die Weise, daß die zur Untersuchung bestimmte Substanz sehr genau, in einem bis zu $+100^{\circ}$ und selbst darüber erhitzten Mörser, mit 5 bis 6 Theilen trockenem chlorsauren Kali, und hierauf, um die heftige Einwirkung dieses Salzes auf die organische Substanz zu mildern, mit dem 10- bis 12fachen vom Gewichte des Gemenges an kurz zu-

vor geschmolzenem Chlornatrium zusammengerieben wird. Diese Mengung muß mit Achtsamkeit gemacht werden, und der Mörser während des Mengens beständig sehr warm sein, damit das Gemenge keine hygroskopische Feuchtigkeit anziehen kann. Es wird dann in die Röhre gebracht; das Wenige im Mörser haftende wird durch Mengen mit Pulver von Chlornatrium vollständig herausgenommen. Man legt auf den Boden der Röhre zuerst ein Gemenge von Chlornatrium und etwas chlorsaurem Kali. Darüber schüttet man die zusammengeriebene Masse, deren letztes Viertel mit mehr Chlornatrium vermischt wird, um im Anfange die Operation besser leiten zu können, und ganz oben legt man etwas Chlornatrium, das mit wenig chlorsaurem Kali gemengt ist. Dadurch, daß man sowohl vor die zu verbrennende Masse, als auch hinter dieselbe, chlorsaures Kali legt, wird bezweckt, daß sowohl die Operation mit Sauerstoffgasentwicklung anfängt, und die zu untersuchende Substanz schon in einer Atmosphäre von Sauerstoffgas liegt, wenn die Hitze anfängt auf sie einzuwirken, als auch, daß nach beendigter Verbrennung alles Kohlensäuregas und Wassergas aus der Verbrennungsröhre und den übrigen Theilen des Apparats vollständig durch das sich zuletzt entwickelnde Sauerstoffgas ausgetrieben wird. Wenn alles in die Röhre gebracht worden ist, zieht man diese über einer Lampe aus, und biegt die Spitze in einen stumpfen Winkel.

Das ausgezogene Ende der Röhre wird in ein kleines Gefäß geführt, welches gleichsam zur Vorlage dient.

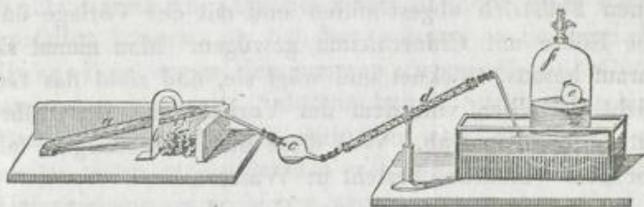


Es hat die Gestalt von beistehender Figur *c* und muß so klein wie möglich sein. Die Verbindung mit der Röhre *a*, in welcher die Verbrennung geschieht, wird durch eine Cautschuckröhre bewirkt. Es sammelt sich in diesem Gefäß das sich bildende Wasser, und damit Nichts davon durch die entweichenden Gase fortgeführt werden kann, leitet man diese

aus der Vorlage durch eine, vermittelt einer Cautschuck-



röhre damit verbundene, Glasröhre *d*, welche mit Chlorcalcium angefüllt ist. Diese Röhre ist wiederum durch eine Cautschuckröhre mit einer Gasableitungsröhre in Verbindung gestellt, welche die Gase in den Quecksilberapparat leitet. In beistehender Figur sieht man den ganzen Ap-

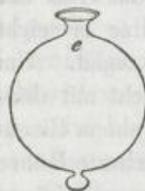


parat abgebildet. Die Vorlage mit der Röhre mit Chlorcalcium und der sie verbindenden Cautschuckröhre werden vor dem Versuche gewogen.

Der Druck des Quecksilbers im Apparate auf die sich entwickelnden Gase bewirkt, daß sich das Glas der Verbrennungsröhre, wenn es durch die Hitze erweicht wird, ausdehnt und bisweilen ein Loch bekommt. Um dies zu verhindern, wird die Röhre sehr dicht mit dünnem verzinnnten Eisenblech umgeben und mit einem Eisendrahte umwunden. Die auf diese Weise gesicherte Röhre wird in einem länglichen Ofen erhitzt, welcher aus einigen Backsteinen zusammengestellt werden kann. Man fängt mit dem Erhitzen am vordern Ende an, und schützt das hintere Ende durch einen beweglichen Schirm von Eisenblech, durch welchen die Röhre hindurch gehen kann. Dieser Schirm wird in dem Maafse, als die Verbrennung fortgeht, nach hinten gerückt, während die vordern Theile, wo schon die Verbrennung beendet ist, beständig glühend erhalten werden.

Die Menge, die man von der zu untersuchenden Substanz anwendet, darf nicht zu groß sein, wenn alles dabei sich entwickelnde Gas aufgefangen werden soll; ein drittel, oder höchstens ein halbes Gramm ist die gehörige Menge. Enthält die Substanz nur Wasserstoff, Kohle und Sauerstoff, so wird bloß die Menge des Wassers und die des Kohlensäuregases bestimmt. Die Menge des Wassers erhält man durch die unmittelbare Wägung; da aber immer in der ausgezogenen Spitze der Verbrennungsröhre etwas Wasser sitzen bleibt, so wird diese durch einen Feilstrich abgeschnitten und mit der Vorlage und der Röhre mit Chlorcalcium gewogen. Man nimmt sie darauf heraus, trocknet und wägt sie, und zieht das Gewicht derselben von dem der Vorlage und der Röhre mit Chlorcalcium ab. Was diese nun mehr wiegen, als vor dem Versuche, besteht in Wasser.

Die Menge des erhaltenen Gases kann entweder dem Gewichte oder dem Volum nach bestimmt werden. Im erstern Falle sammelt man es unter einer größern Glocke, die alles während des Versuches sich entwickelnde Gas aufnehmen kann. In diese Glocke bringt man dann ein



kleines Gefäß von Glas hinein, welches Kalkhydrat enthält, und dessen Oeffnung mit Handschuhleder zugebunden ist. Die Form desselben ist die von beistehender Figur *e*. Man bestimmt das Gewicht dieses Glases, und befestigt es mittelst eines unten angeschmolzenen Knopfes an einem

feinen geglähten Eisendraht, mit dem man es durch das Quecksilber hindurch in die Glocke *f* schiebt. Wenn nun das Quecksilber zu steigen aufgehört hat, läßt man das Glas noch 12 Stunden darin, und nimmt es dann heraus; es wird darauf vom anhängenden Quecksilber gereinigt und gewogen. Die Gewichtszunahme desselben zeigt die Menge der Kohlensäure an.

Soll hingegen das Gas dem Volum nach bestimmt

werden, so bedient man sich zum Auffangen desselben nicht sehr breiter Glasröhren, welche graduirt sind, wozu man sich immer am besten des Cubikcentimeters als Maafseinheit bedient. Man hat mehrere davon in Bereitschaft, um alles Gas darin auffangen zu können. Man senkt sie dann so in das Quecksilber, dafs dies innerhalb und auferhalb der Glasröhre gleich hoch steht, und läfst die Kohlensäure durch ein Stück befeuchtetes Kalihydrat auf die bekannte Weise absorbiren. Hierdurch erfährt man das Volum des Kohlensäuregases, woraus man das der Kohle berechnet. Da bei dieser Methode mehr Fehler vorfallen können, als bei der ersteren, so bediente sich Berzelius immer der ersteren, wenn die zur Untersuchung angewandte Substanz keinen Stickstoff enthielt. Befindet sich Stickstoff darin, so mufs überhaupt, wie weiter unten gezeigt werden soll, ein anderer Gang der Untersuchung eingeschlagen werden.

Bei dieser Methode hat man den Vortheil, mit Genauigkeit die Menge des Wasserstoffs bestimmen zu können, weil das Wasser gewogen wird. War indessen die zur Untersuchung angewandte Substanz nicht ganz wasserfrei, so besteht das erhaltene Wasser aus dem, welches die Substanz enthielt, und aus dem, das durch den Wasserstoff gebildet worden ist.

Bei der Untersuchung stickstoffhaltiger Substanzen kann nicht füglich chlorsaures Kali angewandt werden. Der Ueberschufs des Sauerstoffs könnte leicht Salpetersäure bilden, und bei der Anwendung einer geringeren Menge chlorsauren Kali's könnte leicht die Verbrennung nur unvollkommen geschehen. Gay-Lussac hat statt dessen zur Verbrennung Kupferoxyd vorgeschlagen. Der Vorzug des Kupferoxyds vor dem chlorsauren Kali ist so allgemein anerkannt, dafs man sich jetzt immer desselben zu allen diesen Analysen, auch bei nicht stickstoffhaltigen Körpern, bedient. Dieser Vorzug besteht darin, dafs aus dem Kupferoxyde durch Glühen kein Sauerstoff

ausgetrieben wird, wie aus dem chloresäuren Kali. Das Kupferoxyd giebt nur so viel Sauerstoff ab, als nöthig ist, um die Kohle der zu untersuchenden Substanz in Kohlensäure, und den Wasserstoff derselben in Wasser zu verwandeln.

Es ist hierbei von Einigen der Apparat so eingerichtet worden, daß das beim Versuche erzeugte Wasser nicht gewogen werden kann. Der Gehalt an Wasserstoff in der zur Untersuchung angewandten Substanz muß dann durch Rechnung gefunden werden; in diesem Fall ist es aber nöthig, daß man die Menge des angewandten Kupferoxyds vor dem Versuche, und auch nach demselben, durch Wägen der Glasröhre genau bestimmt. Der Gewichtsverlust der Röhre nach der Operation besteht dann aus dem Gewichte der zur Untersuchung angewandten Substanz, und aus dem des Sauerstoffs, welches das Kupferoxyd durch Verbrennung der Substanz verloren hat. Berechnet man das Gewicht des erhaltenen Gases, so ist der Unterschied zwischen diesem und dem Gewichtsverluste der Röhre Wasser. — Es ist indessen sehr schwer oder unmöglich, die Röhre nach dem Glühen mit Genauigkeit zu wägen, nachdem sie in Berührung mit den glühenden Kohlen gewesen ist.

Man hat das Erhitzen der Glasröhre durch die Flamme einer Spirituslampe zu bezwecken gesucht; es ist dann möglich, die Glasröhre nach dem Versuche genau zu wägen. Da es indessen durchaus erfordert wird, zuletzt die ganze Glasröhre zu glühen, und da die Einrichtung einer Spirituslampe mit einem Dochte von der Länge der Glasröhre Schwierigkeiten hat, so ist das gleichförmige Erhitzen durch Kohlenfeuer vorzuziehen. — In neuerer Zeit hat indessen Zeise (Poggendorff's Annalen, Band XXI. S. 530.) zu diesen Analysen sich einer zusammengesetzten Weingeistlampe bedient, welche sehr gut ihrem Zwecke zu entsprechen scheint, und die am angeführten Orte abgebildet ist.

Das

Das Kupferoxyd, das zu diesem Versuche gebraucht wird, bereitet man am besten durch Auflösung des Kupfers in reiner Salpetersäure, Abdampfung der Auflösung bis zur Trockniss, und Glühen des Salzes in einem hessischen Tiegel. Wenn das Salz stark genug geglüht worden ist, ist das erhaltene Oxyd frei von jeder Spur von Salpetersäure. Man muß indessen hierbei nicht eine so starke Hitze anwenden, daß das Oxyd schmilzt. Es ist weit schwieriger, sich auf andere Weise ein Kupferoxyd von gleicher Reinheit zu verschaffen.

Ein sehr unangenehmer Umstand bei der Anwendung des Kupferoxydes ist, daß es leichter als viele andere pulverförmige Körper hygroskopische Feuchtigkeit aufnimmt. Es ist deshalb nöthig, das Kupferoxyd kurz vor dem Versuche zu glühen, es heiß abzuwägen, und darauf schnell mit dem zu untersuchenden Körper in einem heißen Mörser zu vermischen. Auf diese Weise kann man besonders gut organische Stoffe, welche nicht flüchtig sind, mit Kupferoxyd mengen; untersucht man indessen flüchtige organische Substanzen, so muß zwar das Kupferoxyd vor der Mischung mit denselben durchgeglüht werden; man muß es aber darauf im Platintiegel mit aufgelegtem Deckel bis zu einer Temperatur wieder erkalten lassen, daß bei der Mischung nichts von dem flüchtigen Körper entweichen kann. Da es indessen von sehr großer Wichtigkeit ist, aus der Mischung der organischen Substanz mit dem Kupferoxyd jede Spur von Feuchtigkeit so viel als möglich zu entfernen, weil durch dieselbe die Menge des Wassers vermehrt wird, die man durch den Wasserstoff der organischen Substanz erhält, wenn derselbe durch den Sauerstoff des Kupferoxydes zu Wasser oxydirt wird, so entfernt man die Luft aus dem Apparate durch eine kleine Handluftpumpe, welche zuerst Gay-Lussac angegeben hat, und ersetzt sie durch trockne Luft, wodurch, wenn diese Operation oft wiederholt wird, die Feuchtigkeit aus der Mischung vollkommen entfernt

wird. Die Beschreibung derselben wird weiter unten angegeben werden.

Die Analyse der organischen Substanzen vermittelt Kupferoxyds ist erst nach und nach von verschiedenen Chemikern zu einer grösseren Vollkommenheit gebracht worden. Sie kann jetzt ohne viele Umstände und in kurzer Zeit mit grosser Genauigkeit ausgeführt werden. Man verdankt ganz besonders Liebig die wichtigsten neusten Verbesserungen in den Apparaten und in dem Gang der Untersuchung. Die Methode der Untersuchung, die ich im Folgenden geben werde, ist daher wesentlich die, die dieser Chemiker zuerst vorgeschlagen hat.

Der Gang der Untersuchung ist ein anderer, wenn die zu untersuchende Substanz blofs aus Kohle, Sauerstoff und Wasserstoff besteht, oder wenn sie aufser diesen noch Stickstoff enthält. Es soll zuerst nur von der Analyse der stickstofffreien organischen Substanzen geredet werden.

Sind diese im festen Zustande und nicht sehr flüchtiger Natur, so wägt man davon eine Menge ab, die in den meisten Fällen einen halben Gramm nicht zu übersteigen braucht. Ist hingegen der Wasserstoffgehalt oder besonders der Kohlegehalt in der zu untersuchenden Substanz sehr gering, so werden grössere Mengen von 2 bis 3 Grammen zur Untersuchung angewandt. Hat die Substanz die Eigenschaften einer Säure, und verbindet sie sich mit feuerbeständigen unorganischen Basen nach bestimmten Verhältnissen, so wählt man eine salzartige Verbindung der Substanz zur Untersuchung, nachdem man in derselben auf eine Art, welche weiter unten entwickelt werden soll, die Menge der Base und der organischen Substanz bestimmt hat. Man muß dieselbe zu einem bestimmten Grade der Trockenheit bringen, so dafs sie nach mehrmaligem Trocknen und nachherigen Wägen nicht an Gewicht abnimmt. Dies geschieht, indem man sie in einem weiten Glasröhrchen in Sand stellt, der bis zu einer Tempe-

ratur von 100° , oder bis zu einer höheren erhitzt worden ist, wenn die Substanz eine solche Hitze ertragen kann. Hält sie Feuchtigkeit sehr hartnäckig zurück, so stellt man das Glasröhrchen mit dem heißen Sande über Schwefelsäure auf den Teller der Luftpumpe (S. 534.), oder man trocknet die Substanz nach der S. 535. angegebenen Art, oder man bedient sich endlich der kleinen Handluftpumpe dazu, welche weiter unten beschrieben werden soll.

Nach dem Abwägen wird die Substanz mit 30 bis 40 Grammen fein geriebenem und vorher gut durchgeglühtem Kupferoxyd gemengt in eine Glasröhre gethan. Man wählt dazu eine Röhre von starkem, schwer schmelzbarem und gut abgekühltem Glase, welches eine starke Rothglühhitze ohne zu schmelzen ertragen kann, und bei nicht zu unvorsichtigem Erwärmen und Erkalten nicht springt. Im östlichen Deutschland, wo man sich fast allgemein des Kaliglases bedient, kann man Glasröhren von dieser Art weit leichter erhalten, als im westlichen Deutschland und in Frankreich, wo Natronglas angewandt wird. Die Röhre (*a*) hat eine Länge von ungefähr 18 bis 20 Zollen. Sie ist an dem einen Ende zu

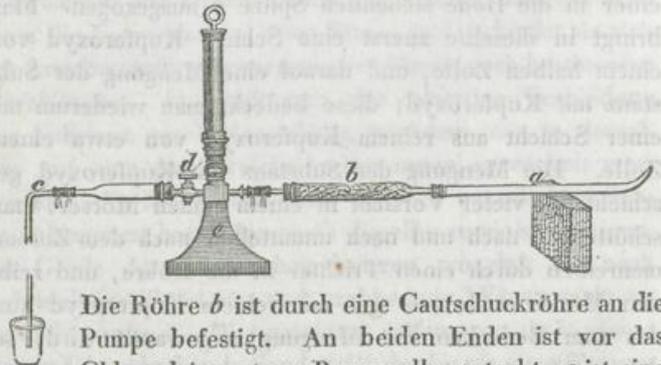


einer in die Höhe stehenden Spitze *b* ausgezogen. Man bringt in dieselbe zuerst eine Schicht Kupferoxyd von einem halben Zolle, und darauf eine Mengung der Substanz mit Kupferoxyd; diese bedeckt man wiederum mit einer Schicht aus reinem Kupferoxyd von etwa einem Zolle. Die Mengung der Substanz mit Kupferoxyd geschieht mit vieler Vorsicht in einem reinen Mörser; man schüttet sie nach und nach unmittelbar nach dem Zusammenreiben durch einen Trichter in die Röhre, und reibt den Mörser mehrmals gut mit reinem Kupferoxyd aus, das zum Bedecken der Mengung angewandt wird, so daß nichts von letzterer verloren gehen kann.

Da während des Mengens, besonders wenn dasselbe langsam geschehen ist, Spuren von Feuchtigkeit von dem Gemenge angezogen werden könnten, wodurch der Wasserstoffgehalt der Substanz zu hoch ausfallen würde, so bedient man sich zur Entfernung derselben einer kleinen Handluftpumpe, die von Gay-Lussac erfunden ist (Poggendorff's Annalen, Bd. XXVI. S. 330.). Sie ist in beistehender Figur im Drittel der natürlichen Gröfse abgebildet; sie ist mit gewöhnlichen Blasenventilen versehen, und endigt unten in eine starke Schraube zum Festschrauben beim Gebrauche.



Die Pumpe wird in Verbindung mit der auszutrocknenden Verbrennungsröhre *a*, welche mittelst eines wohlschließenden Korkes mit einer, mit Chlorcalcium angefüllten Glasröhre *b* verbunden ist, auf die Weise in Verbindung gesetzt, wie es beistehende Figur zeigt.



Die Röhre *b* ist durch eine Cautschuckröhre an die Pumpe befestigt. An beiden Enden ist vor das Chlorcalcium etwas Baumwolle gesteckt. *c* ist eine

etwa 30 Zoll lange Glasröhre, oben mittelst eines kurzen, weiten Röhrenstücks an die Pumpe befestigt, und unten in Quecksilber tauchend. Sie hat keinen andern Zweck, als sich durch das Steigen des Quecksilbers zu versichern, das alle Cautschuck- und Korkverbindungen richtig schliessen, und wird entfernt, sobald die Pumpe in Thätigkeit gesetzt wird. Man kann sie selbst ganz entbehren, indem man nach einiger Uebung schon aus der Leichtigkeit, womit nach geschehener Auspumpung beim Oeffnen des Hahnes *d* die Luft eindringt, das vollkommene Schliessen aller Verbindungen beurtheilen kann.

e ist ein auf den Tisch geschraubter, starker hölzerner Fufs, auf welchem die Pumpe mit ihrer Schraube befestigt ist.

Bei dem Auspumpen der Verbrennungsröhre geht mit der Luft zugleich die in dem mit der organischen Substanz gemengten Kupferoxyd enthaltene Feuchtigkeit fort, von welcher nach und nach die letzte Spur entfernt wird, indem man durch wiederholtes Auspumpen und Oeffnen des Hahnes *d* Luft wieder zulässt, die durch Chlorcalcium getrocknet worden ist.

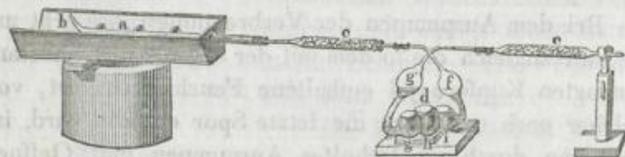
Bei dem Auspumpen muss besonders im Anfange mit Vorsicht verfahren werden, indem durch ein zu plötzliches und heftiges Pumpen Kupferoxyd aus der Röhre *a* in die Röhre *b* durch die ausgepumpte Luft geschleudert werden könnte.

Es ist einleuchtend, das man bei Substanzen, bei denen man durch die Wärme keinen Verlust zu befürchten hat, die Austreibung der Feuchtigkeit sehr befördern kann, wenn man die Verbrennungsröhre in ein Blechrohr mit heißem Wasser steckt.

Mit großer Bequemlichkeit kann diese Pumpe auch überhaupt zum Austrocknen von Substanzen dienen, die nur eine Austrocknung im luftleeren Raume bei gewöhnlicher, oder nur bei sehr gelinde erhöhter Temperatur vertragen. Statt der Verbrennungsröhre braucht man nur

eine kurze, unten zugeschmolzene Röhre, oder ein kleines Glaskölbchen anzustecken, in welche die zu trocknende Substanz gelegt wird, oder man kann dasselbe in einen Apparat legen, wie Seite 635. abgebildet ist, und die Handluftpumpe statt des mit Wasser angefüllten Gefäßes anwenden, zumal wenn an *c* eine mit Chlorcalcium gefüllte Glasröhre angebracht wird.

Wenn man die hygroskopische Feuchtigkeit aus der Verbrennungsröhre *a* entfernt hat, wird dieselbe durch einen Kork mit einer Röhre *c* mit geschmolzenem Chlorcalcium schnell verbunden, und nachdem die Verbrennungsröhre in einen kleinen Verbrennungsofen gelegt worden ist, wird die Röhre *c* mit einem Apparate *d*, wel-



cher eine sehr concentrirte Auflösung von Kalihydrat zur Absorption der Kohlensäure enthält, in Verbindung gesetzt. *e* ist eine Röhre mit geschmolzenem Kalihydrat, welche, wie weiter unten noch erörtert werden wird, in den meisten Fällen nicht angewandt zu werden braucht. Alle Verbindungen der Röhren sind mit Cautschuckröhren bewerkstelligt. — Der kleine Verbrennungsofen besteht aus Eisenblech; er ist hinten offen, und die Verbrennungsröhre geht durch ein Loch in der vordern Wand. Er ist unten mit einem Roste versehen; die Röhre liegt auf aufrecht stehenden kleinen Eisenblechen, welche Einschnitte haben, damit sie sicher liegen kann. Die Lage des Ofens ist nicht eine vollkommen horizontale, sondern durch eine kleine Unterlage wird derselbe, wie es die Figur zeigt, etwas geneigt gestellt.

Die Röhre *c* ist, so wie der Apparat mit der Kali-

aullösung, genau gewogen. Letzterer hat gewöhnlich das Gewicht von 20 bis 40 Grammen; man kann sich also zur Wägung desselben der feinen Wage bedienen, die man zu Wägungen bei analytischen Versuchen immer gebraucht.

Wenn der Apparat eingerichtet ist, fängt man an, vorsichtig die Verbrennungsröhre zu erhitzen, indem man glühende Kohlen, von der Gröfse einer großen Wallnufs, in den kleinen Ofen legt. Es wird zuerst der Theil, welcher der Röhre mit Chlorcalcium am nächsten ist, zum Glühen gebracht, indem man ihn mit Kohlen bedeckt, und glühend erhalten, während die übrigen Theile der Röhre nach und nach auf gleiche Weise erhitzt werden. Je langsamer man mit der Erhitzung fortschreitet, desto vollkommener geschieht die Oxydation der organischen Substanz, desto langsamer entwickelt sich die Kohlensäure, und desto genauer wird das Resultat des Versuchs. Es wird dazu die Zeit von ungefähr einer Stunde erfordert. Ist das Glas der Verbrennungsröhre nicht von sehr schwer schmelzbarer Beschaffenheit, so ist es gut, den Luftzug im Ofen zu mildern, indem man denselben auf Steine setzt, so dafs der Rost unmittelbar auf diesen steht.

Im Anfange des Versuches steht die Kaliauflösung in dem Apparate, in welchem das Kohlensäuregas aufgefangen werden soll, wie es in vorstehender Figur gezeichnet ist. Sobald das Gas in die Kugel *f* eintritt, steigt die Flüssigkeit in der gegenüberstehenden Kugel bis *g'*, jede einzelne Gasblase begiebt sich zuerst in die Kugeln *g*, *h* und *i*, und hat alsdann noch den Widerstand zu überwinden, welchen die Flüssigkeitssäule in der Kugel *g'* ihrem Entweichen entgegensetzt.

Sobald die Verbrennung anfängt, wird der Apparat in die abgebildete Lage durch Unterlegen eines Stückchens Holz gebracht, und zwar so, dafs, sobald eine Gas-

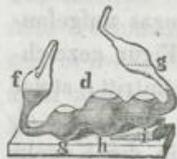
blase bei g' heraustritt, sie eine gewisse Menge der Flüssigkeit mit in die Kugel nimmt, die aber jedesmal wieder in die horizontale Röhre herabfällt.

Bei der Verbrennung eines nicht stickstoffhaltigen Körpers steigt, sobald alle atmosphärische Luft durch das Kohlensäuregas vertrieben worden ist, die Flüssigkeit bis in g' , und hält sich dort die ganze Dauer des Versuchs über unverändert, indem alles Gas auf das Vollständigste absorbirt wird.

Das durch Oxydation des Wasserstoffs entstandene Wasser wird von dem Chlorcalcium in der Röhre c aufgenommen. Ist in der organischen Substanz der Wasserstoffgehalt, und daher auch die Menge des erzeugten Wassers bedeutend, so ist es nothwendig, der Röhre



diese Gestalt zu geben. In der Kugel sammelt sich dann fast alles Wasser an, welches sonst durch die ganze Röhre, und vielleicht noch zum Theil aus derselben fließen könnte. Während der Operation treibt man durch die Flamme einer kleinen Spirituslampe sorgfältig das Wasser, das sich am Ende der Verbrennungsröhre vor der Röhre mit Chlorcalcium angesetzt hat, in letztere, was bei gehöriger Vorsicht sehr gut möglich ist, ohne den Kork anzubrennen.



Sobald der Versuch beendet ist, steigt die Flüssigkeit in die Kugel f , indem die darin enthaltene Kohlensäure von der Kalilauflösung absorbirt wird; sie würde nach und nach in die Röhre c , welche das Chlorcalcium enthält, und endlich in die Verbrennungsröhre a steigen. Um aber dies zu verhindern, schneidet man, sobald sie in die Kugel f bis zu einer gewissen Höhe gestiegen ist, die Spitze b der Verbrennungsröhre ab, worauf die Flüssigkeit wieder in die horizontale Lage herabfällt. Um nun die in der Verbrennungsröhre a , und die in c noch zurückbleibende Kohlensäure zu erhalten, zieht man mit

den trocknen Lippen eine kurze Zeit eine gewisse Menge der Luft durch die Kalilösung hindurch, von welcher die derselben beigemengte Kohlensäure aufgenommen wird. Es wird hierdurch auch alle Feuchtigkeit, die in der Verbrennungsröhre noch enthalten ist, durch das Chlorcalcium in der Röhre absorbirt.

Die Gewichtszunahme der Röhre *c* mit Chlorcalcium giebt die Menge des durch die Verbrennung entstandenen Wassers, und die des Apparates *d* die der Kohlensäure an.

Die Röhre *e* mit geschmolzenem Kalihydrat verbindet man mit dem Apparate *d* nur, wenn die zu untersuchenden Substanzen Stickstoff enthalten. Sie dient dazu, um die Feuchtigkeit, welche bei dem Durchstreichen des Stickstoffgases fortgenommen wird, und welche eine Gewichtsverminderung verursachen würde, aufzunehmen, und um kleine, dem Stickstoffgase beigemengte, Quantitäten von Kohlensäure zurückzuhalten.

Ehe man die Verbrennungsröhre *a* mit glühenden Kohlen umgiebt, muß man sich auf das Sorgfältigste versichern, daß alle Verbindungen der Röhren, so wie der Korkstöpsel in der Verbrennungsröhre luftdicht schließsen. Zu diesem Zwecke zieht man mit den trocknen Lippen aus dem zusammen verbundenen Apparate eine gewisse Menge Luft heraus, wodurch die Flüssigkeit, nachdem man die Verbindung mit der Luft wieder hergestellt hat, durch den Druck derselben in die Kugel *f* bis zu einer gewissen Höhe steigt. Bleibt der Standpunkt derselben während einer Viertelstunde nicht ganz unverändert, so hat man entweder den Korkstöpsel oder die Cautschuckröhren zu wechseln.

Da dieser Apparat die Verbrennung einer jeden Quantität von einem organischen Körper zuläßt, indem man nur die Verbrennungsröhre verhältnißmäfsig verlängern darf, so läßt sich damit ein hoher Grad von Genauigkeit erreichen. Es ist jedoch selten nöthig, wie schon

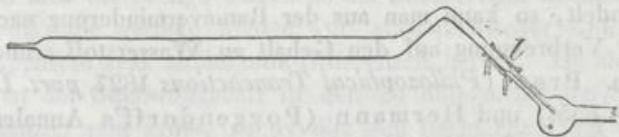
oben angeführt wurde, bei sehr kohlerreichen Substanzen mehr als einen halben, bei kohlearmen mehr wie 2 bis 3 Grammen zu nehmen.

Ist die zu untersuchende Substanz sehr flüchtig, aber im festen Zustande, so verfährt man im Ganzen genommen eben so, wie es so eben beschrieben worden ist; nur muß die Schicht des Kupferoxyds, welche vor der Mengung desselben mit der organischen Substanz liegt, und die während des Versuchs immer glühend erhalten werden muß, größer sein, als dies bei nicht flüchtigen Substanzen nöthig zu sein braucht. Besonders aber muß man mit dem Erhitzen der Verbrennungsröhre weit langsamer zu Werke gehen, und bei sehr flüchtigen organischen Substanzen braucht man zum Verbrennen derselben das Doppelte der Zeit, wie bei nicht flüchtigen. Erhitzt man schneller, so zeigt sich häufig in der leeren Kugel des mit Kalilösung angefüllten Apparates ein weißer Dampf von unverbrannter, verflüchtigter Substanz. Bemerket man diese Erscheinung, so ist das Resultat des Versuchs ungenau. — Man muß ferner auch, wenn man die Verbrennungsröhre, nachdem sie mit Kupferoxyd und der organischen Substanz angefüllt ist, von der hygroskopischen Feuchtigkeit befreien will, beim Vertreiben derselben durch die Luftpumpe (Seite 628.) sehr vorsichtig verfahren, weil das öftere Auspumpen der Genauigkeit des Resultats nachtheilig sein kann.

Ist die zu untersuchende Substanz im flüssigen Zustande, so bringt man dieselbe in eine gewogene, sehr kleine, längliche Glaskugel von dünnem Glase mit sehr feiner Spitze, auf die Weise, daß man die Glaskugel erwärmt und dann in die Flüssigkeit taucht, so daß beim Erkalten der Glaskugel die Flüssigkeit in dieselbe steigt, worauf man sie wiederum wägt. Man bringt darauf in die gewöhnliche Verbrennungsröhre (S. 627.) erst eine Schicht von Kupferoxyd von einem bis zwei Zoll, darauf legt man die Glaskugel in dieselbe, so daß die Spitze der-

selben dem Ende *b* der Verbrennungsröhre am nächsten ist, und füllt diese darauf ganz mit Kupferoxyd an. Wenn man dann die hygroskopische Feuchtigkeit der Verbrennungsröhre mittelst der, S. 628. beschriebenen, Luftpumpe vertreibt, so reicht die kleine Blase von atmosphärischer Luft hin, um durchs Auspumpen alle Flüssigkeit aus der kleinen Glaskugel zu treiben, besonders wenn man die Verbrennungsröhre in eine etwas mehr vertikale Richtung gebracht hat, und das Auspumpen wiederholt wird. Dieser Vortheil der kleinen Luftpumpe ist kein geringer, denn manche Flüssigkeiten, welche der Analyse unterworfen werden, besitzen einen so hohen Siedepunkt, daß die kleine damit angefüllte Glaskugel erst dann von dem letzten Antheil Flüssigkeit entleert wird, wenn dieser Theil der Röhre fast zu glühen anfängt. Dadurch würde, wenn das Auspumpen unterlassen würde, die Gasentwicklung oft plötzlich so heftig eintreten, daß etwas Kupferoxyd in die Chlorcalciumröhre geschleudert, und dadurch wenigstens die Wasserstoff-Bestimmung unbrauchbar wird.

Mitscherlich (dessen Lehrbuch der Chemie, zweite Auflage, B. I. S. 206.) hat den Apparat von Liebig in so fern verändert, daß er den Kork zwischen der Verbrennungsröhre und der Chlorcalciumröhre vermeidet. Er wendet eine Verbrennungsröhre von dieser Gestalt an;



sie ist an dem Ende, welches der Chlorcalciumröhre zugekehrt ist, gekrümmt und in eine feine Spitze ausgezogen. Sie wird darauf von hinten durch die Oeffnung mit Kupferoxyd angefüllt, mit welchem man die organische Substanz gemengt hat; doch ehe man dasselbe hin-

einschüttet, schiebt man mehrere Stückchen vom feinsten Kupferblech in das Rohr, so daß das Kupferoxyd nicht in den gebogenen Hals kommen kann. Das Rohr wird darauf an dem hinteren Ende vor der Lampe zugeschmolzen, und wie bei dem Apparate von Liebig in eine Spitze ausgezogen. Die feine Spitze *l* wird unmittelbar mit einer Chlorcalciumröhre verbunden, so daß sie in die Chlorcalciumstücke hineingeht; die Verbindung geschieht durch eine Cautschuckröhre. Die Röhre mit Chlorcalcium ist mit dem oben S. 630. beschriebenen Apparate, der zur Absorption der Kohlensäure Kaliauflösung enthält, verbunden. Um nach dem Versuche die Menge des Wassers zu bestimmen, sprengt man mit einer Sprengkohle die feine Spitze des Verbrennungsrohrs gleich oberhalb des Cautschuckrohrs ab, und zieht alsdann dasselbe herunter, ohne daß die Spitze aus der Chlorcalciumröhre herauskommt. Man wägt diese Röhre mit der Spitze, reinigt sie und zieht das Gewicht von dem erhaltenen ab. — Mitscherlich erhitzt übrigens die Verbrennungsröhre nicht unmittelbar durch Kohlen, sondern legt erst dieselbe in einen Flintenlauf, welcher der Länge nach aufgeföhlt ist.

Th. von Saussure bediente sich zu den Analysen stickstofffreier Körper, statt des chlorsauren Kali's oder des Kupferoxydes, des Sauerstoffgases. Da dieses sein Volum nicht ändert, wenn es sich in Kohlensäuregas verwandelt, so kann man aus der Raumverminderung nach der Verbrennung auf den Gehalt an Wasserstoff schließen. Prout (*Philosophical Transactions* 1827, *part. II. pag.* 355.) und Hermann (Poggendorff's *Annalen*, Bd. XVIII. S. 368.) bedienen sich zu diesen Analysen eines Apparates, in welchem die zu untersuchenden Substanzen mit Kupferoxyd verbrannt werden, und der zugleich ein bestimmtes Volum von Sauerstoffgas enthält, welches nachher über das Kupferoxyd hin und her geleitet wird, so daß wiederum alles reducirte Kupfer in

Oxyd verwandelt wird. Enthält eine Substanz Sauerstoff und Wasserstoff, in dem Verhältniß um Wasser zu bilden, so wird das Volum des angewandten Sauerstoffs nicht verändert; ist Sauerstoff im Ueberschufs, so ist das Volum des Sauerstoffgases nach dem Versuch gröfser; ist hingegen Wasserstoff im Ueberschufs, so ist es kleiner. Dieser Apparat, mit welchem Prout und Hermann sehr genaue Resultate erhalten haben, ist indessen zusammengesetzter, als die beschriebenen, ohne sehr wesentliche Vortheile vor letzteren zu haben; die ausführliche Beschreibung desselben kann daher hier übergangen werden. — Die beste Einrichtung dieser Art, durch welche man im Stande ist sehr genaue Resultate zu erhalten, ist in Poggendorff's Annal., Bd. XXVI. S. 497., von Brunner beschrieben worden. Sie ist gewifs von den in neueren Zeiten vorgeschlagenen Apparaten, nach dem von Liebig, die zweckmäfsigste.

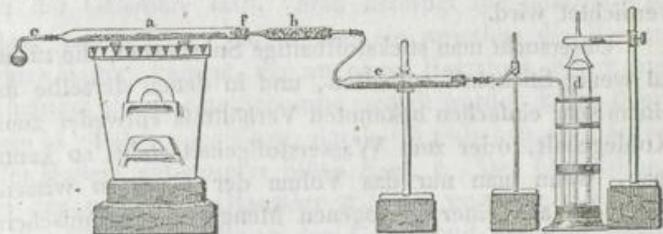
Die Analyse der organischen Substanzen, welche aufer Sauerstoff, Kohle und Wasserstoff noch Stickstoff enthalten, ist mit weit mehr Schwierigkeiten verknüpft, als die von denen, in welchen derselbe nicht enthalten ist. Ist die Menge des Stickstoffs in der organischen Substanz sehr gering, übersteigt z. B. das Volum des erzeugten Kohlensäuregases das des Stickstoffgases 30 bis 40 mal, wie in manchen organischen Salzbasen, so bringt, da man die Menge desselben als Stickstoffgas bestimmen muß, die geringe Menge von atmosphärischer Luft im Apparate sehr auffallende Differenzen hervor. Ist hingegen der Stickstoffgehalt in den zu untersuchenden Substanzen sehr groß, so oxydirt sich leicht ein Theil desselben zu Stickstoffoxyd, das durch den Sauerstoffgehalt der atmosphärischen Luft im Apparate in salpetrische Säure verwandelt wird. Dies ist der Fall, wenn Verbindungen, die viel Ammoniak enthalten, durch Kupferoxyd verbrannt werden. Am sichersten lassen sich die stickstoffhaltigen Substanzen untersuchen, in denen der Stickstoffgehalt

nicht zu groß und nicht zu gering ist, und in einem sehr einfachen Verhältniß zu der erzeugten Kohlensäure steht, wie z. B. in den Cyanverbindungen.

Um den Stickstoffgehalt besonders in solchen organischen Substanzen, die sehr wenig davon enthalten, mit größerer Genauigkeit, als es nach den bekannten Methoden möglich ist, zu bestimmen, bedient sich Liebig eines besonderen Apparates. Er glaubt zwar nicht, daß die Art der Bestimmung des Stickstoffgehalts ganz vollkommen sei, sie ist aber besser, als die andern bekannten Methoden. Die Unvollkommenheiten haben ihren Grund weniger in der Construction des Apparates, als in der Bildung des Stickstoffoxyds, das sich bei der Verbrennung eines stickstoffhaltigen Körpers, selbst wenn derselbe nur wenig Stickstoff enthält, nur mit Schwierigkeit vollkommen vermeiden läßt. Die Ungewißheit, in welcher man wegen der erhaltenen Menge des Stickstoffs ist, muß das Vertrauen zu den Bestimmungen desselben schwächen; denn sie besitzen nicht den Grad der Schärfe, den man bei Analysen von Körpern, welche wenig Stickstoff enthalten, wünschen muß. Man ist daher gezwungen, die Bestimmung des Stickstoffs sehr oft zu wiederholen, was mit einem sehr zusammengesetzten Apparate sehr ermüdend ist. Man darf ferner nicht das Mittel von allen Versuchen nehmen, sondern muß unter den Versuchen wählen, bei welchen ein völlig farbloses Gas erhalten worden ist, und bei denen das Quecksilber unter der Glocke, in welcher das Gas aufgefangen wird, durchaus nicht angegriffen ist, oder mit keiner weißen Haut sich überzogen hat. — Man bestimmt ferner den Wasserstoff- und Kohlegehalt der Substanz durch besondere Versuche, und zwar, indem man bei Verbrennung der Substanz mit Kupferoxyd den S. 630. angeführten Apparat anwendet.

Um die Bildung des Stickstoffoxydgases zu vermeiden, hat Liebig bis jetzt nur folgendes Mittel bewährt

gefunden: Man mengt die organische Substanz mit der gehörigen Menge von Kupferoxyd, und setzt alsdann dem Gemenge noch etwa halb so viel fein zertheiltes metallisches Kupfer zu, als man Kupferoxyd genommen hat. Man kann sich zu dieser Mischung eines Kupferoxyds bedienen, welches zu einer oder zwei Verbrennungen schon gedient hat, und welches eine bedeutende Menge metallisches Kupfer schon enthält.



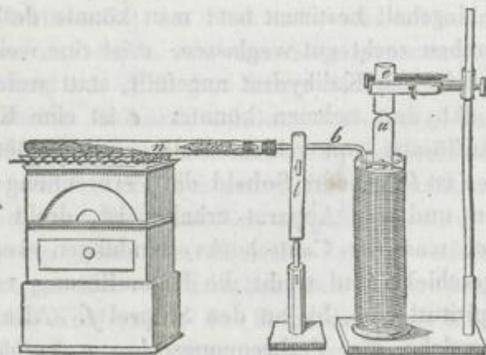
In vorstehender Figur ist *a* die Verbrennungsröhre, *b* ein Röhrchen mit Chlorcalcium. Dieses hat keinen andern Zweck, als bei der Stickstoffbestimmung zur grösseren Sicherheit nochmals den Wasserstoff zu bestimmen, den man übrigens schon durch besondere Versuche mit dem Kohlegehalt bestimmt hat; man könnte deshalb dieses Röhrchen recht gut weglassen. *c* ist eine weite Röhre mit befeuchtetem Kalihydrat angefüllt, statt welches man auch Kalkhydrat nehmen könnte. *e* ist eine Kugel mit einer Auflösung von reinem Kali gefüllt. Der Zweck derselben ist folgender: Sobald die Verbrennung vor sich gegangen und der Apparat erkaltet ist, dreht man die Kugel *e*, was der Cautschuckverbindungen wegen sehr leicht geschieht, und treibt die Kalialösung, vermittelt einer Spirituslampe, bis an den Stöpsel *f*. Alle Kohlensäure, welche die Verbrennungsröhre *a* enthält, wird durch die Kalialösung vollständig absorbiert; dasselbe geschieht auch mit der Kohlensäure, welche in dem Röhrchen *b* enthalten ist, weil sie durch den entstehenden leeren Raum in die Verbrennungsröhre *a* zurücktritt.

Nach einer bis zwei Stunden kann man dann das erhaltene Stickstoffgas messen. Unter die Glocke *d* bringt man einige Stückchen geschmolzenes Chlorcalcium, um das Gas auszutrocknen. Die Feuchtigkeit hat zwar auf das Volum desselben nur geringen Einfluß; allein im Fall, daß sich Stickstoffoxydgas gebildet haben sollte, ist man, wenn das Gas möglichst trocken erhalten wird, sicher, daß die salpetrich Säure in der Glocke nicht verdichtet wird.

A. D. 758.

Untersucht man stickstoffhaltige Substanzen, die nicht zu wenig Stickstoff enthalten, und in denen derselbe in einem sehr einfachen bekannten Verhältniß entweder zum Kohlegehalt, oder zum Wasserstoffgehalt steht, so kann man, wenn man nur das Volum der Gasarten wissen will, die aus einer gewogenen Menge der organischen Substanz durch Verbrennung mit Kupferoxyd entstehen, sich folgenden Apparates bedienen, den Gay-Lussac und Liebig angewandt haben.

Die graduirte Röhre *a*, welche das Gasgemenge aufnehmen soll, steht in einem gläsernen Gefäße.



Die Leitungsröhre *b*, welche das Gas in die graduirte Glasröhre führen soll, hat zwei parallele senkrechte Arme, von denen der aufsteigende fast die Wölbung der gra-

graduirten Glasröhre berührt, wenn diese am niedrigsten steht; der andere Arm befindet sich auferhalb der Glasröhre. Nachdem das gläserne Gefäß mit Quecksilber angefüllt und der aufsteigende Arm des Leitungsrohrs in die graduirte Glasröhre gebracht worden ist, senkt man diese in das Quecksilber, wobei man die atmosphärische Luft der Glasröhre gleichzeitig durch das Leitungsrohr entweichen, einen Theil derselben indessen in der Glasröhre läßt. Man befestigt die Glasröhre in ihrer neuen Lage, indem man sie zwischen die Backen eines Halters klemmt, der an einem Holzstock höher und niedriger durch eine Schraube gestellt werden kann, oder, wie in vorstehender Figur, durch ein zwischen die Backen des Halters geklemmtes Stück Kork *e*. Das Quecksilber in der graduirten Glasröhre *a* bringt man genau in dieselbe Ebene mit dem in dem Glase, und bestimmt genau das Volum der in der Glasröhre befindlichen atmosphärischen Luft. Alsdann fügt man die Röhre *n*, welche das Gemenge der zu untersuchenden Substanz mit Kupferoxyd und mit fein zertheiltem metallischen Kupfer enthält, mit dem Leitungsrohre durch einen Kork zusammen, und klemmt letzteres zwischen die Backen des Halters *l*. Sobald das Gemenge zersetzt wird, drückt das sich entwickelnde Gas das Quecksilber in der graduirten Glasröhre nieder; man muß dann gleichzeitig den Arm des Halters in demselben Verhältniß höher schrauben. Wenn die Zerlegung beendigt ist, nimmt man das Feuer fort, und bringt nach vollständigem Erkalten das Quecksilber innerhalb der Glasröhre *a* mit dem auferhalb derselben in eine Ebene. Es ist klar, daß das Gasvolum, welches während der Operation in die graduirte Glasröhre getreten ist, genau die ganze Menge der Gase anzeigt, die sich durch die Zersetzung erzeugt haben. — Man muß hierbei die Röhre *n* mit vieler Vorsicht erkalten lassen, damit sie nicht während des Erkalten springt, wodurch man natürlich kein Resultat erhält.

Gay-Lussac und Liebig stellen ferner die Röhre mit Choralcium, die zur Ansammlung des Wassers dient, nachdem dieselbe gewogen worden, in die Röhre, in welcher das Gemenge liegt. Die Röhre mit Chlorcalcium paßt genau in diese Röhre, und ist an dem gegen das Gemenge gekehrten Ende in eine Spitze ausgezogen worden. Sie verschließen nun die Röhre mit dem Gemenge mit einem Korke, durch welchen die Leitungsröhre luftdicht hindurch geht. Das unbekleidete Rohr wird dann auf einen Rost von Eisendraht gelegt, der von einem Ofen getragen wird, dessen Aschenloch und Thüre geschlossen sind; man bringt es darauf durch rothglühende Kohlen zum Glühen.

Dieser Apparat kann angewandt werden, wenn man z. B. das Volum der Mischung von Kohlensäuregas oder von Stickstoffgas, welches man durch Verbrennung cyanhaltiger Körper mit Kupferoxyd bekommen hat, oder das Volum von Stickstoffgas, das man auf gleiche Weise aus ammoniakhaltigen Substanzen erhalten hat, bestimmen will. Will man indessen im erstern Falle genau das Verhältniß des Kohlensäuregases und des Stickstoffgases bestimmen, so muß man das Gasgemenge in zwei verschiedenen graduirten Glasröhren auffangen; man kann dieselben dann nicht in ein Glasgefäß stellen, wie im Apparate, der S. 640. abgebildet ist, sondern muß die Leitungsröhre in den Quecksilberapparat führen, in welchem die graduirten Glasröhren, die mit Quecksilber angefüllt sind, stehen. Man verfährt übrigens, wie es im Vorhergehenden angeführt ist. Die erste Glasröhre enthält, aufser einem Theil des Gasgemenges, die ganze Menge der atmosphärischen Luft, die im Apparate vor der Verbrennung enthalten war; die zweite Glasröhre hingegen das reine Gasgemenge, von dem während des Erkaltens so viel in den Apparat steigt, als vorher atmosphärische Luft darin enthalten war. Das Volum in beiden Glasröhren drückt nun genau das aus, was durch die Verbrennung erhalten

worden ist. In dem Gasgemenge der zweiten Glasröhre bestimmt man nun genau das Verhältniß des Kohlensäuregases zum Stickstoffgase, auf die bekannte Weise, vermittelst Kalihydrats.

Gegen diese Art des Verfahrens kann man, nach Dumas (Poggendorff's Annal., Bd. XIX. S. 479.), einwenden, daß das Verhältniß des bei der Verbrennung der Substanz sich entwickelnden Stickstoffgases und Kohlensäuregases während der ganzen Operation nicht immer dasselbe bleibt, sondern daß bei den verschiedenen Perioden derselben bald das eine, und bald das andere Gas mehr vorwaltet. Dies ist indessen, nach Liebig, nur bei der Verbrennung von solchen organischen Substanzen der Fall, aus welchen sich bei einem [niederen Hitzgrade, als zu ihrer Verbrennung nöthig ist, flüchtige Producte entwickeln. Man kann dies durch eine vermehrte Masse des Kupferoxyds vermeiden.

Gay-Lussac und Liebig (*Annales de Chimie et de Physique*, T. XXV. pag. 301.) haben sich einer andern Methode bedient, um bei Analysen cyanhaltiger Körper das sich entwickelnde Gas frei von der geringsten Einnengung atmosphärischer Luft zu erhalten, und um in demselben das Verhältniß des erhaltenen Kohlensäuregases zu dem Stickstoffgase mit der Genauigkeit bestimmen zu können, daß man überzeugt sein kann, die Kohle und der Stickstoffgehalt im organischen Körper sei in dem Verhältniß wie im Cyan. Sie fügten an die Glasröhre mit dem Gemenge aus der zu untersuchenden Substanz und Kupferoxyd ein kupfernes Rohr, und an dieses eine Glasröhre, welche das sich entwickelnde Gas aufnehmen sollte. Diese war rechtwinklicht gebogen, und der senkrecht heruntergehende Schenkel, der in einem Gefäß mit Quecksilber endigte, hatte eine Länge von einem Meter. Mit dem kupfernen Rohre war rechtwinklicht ein anderes verbunden, an welchem sich ein Hahn befand, und das vermittelst eines biegsa-

men Rohres von Blei mit der Luftpumpe in Verbindung stand. Wird nun der Apparat leer gepumpt, so kann das Quecksilber in der langen Glasröhre nur ungefähr bis zu einer Höhe von 0,760 Meter steigen. Man schließt darauf den Hahn, und hebt so die Verbindung mit der Luftpumpe auf. Glüht man darauf das Gemenge, so erhält man das aufgefangene Gas frei von atmosphärischer Luft, und es kann in demselben das Verhältniß der verschiedenen Gase mit großer Genauigkeit bestimmt werden.

Es ist schon im Vorhergehenden mehrmals bemerkt worden, daß der Kohlegehalt in vielen Substanzen, wie z. B. in allen Verbindungen des Chlors mit der Kohle (S. 500.), auf dieselbe Weise durch Verbrennung derselben mittelst Kupferoxyd quantitativ bestimmt werden könne, wie in organischen Substanzen.

Auch mehrere gasförmige Verbindungen des Wasserstoffs können durch Kupferoxyd quantitativ untersucht werden; namentlich die verschiedenen gasförmigen Verbindungen der Kohle mit dem Wasserstoff. Man braucht nur ein unbestimmtes Volum davon sehr langsam durch eine Porcellanröhre zu leiten, welche ein großes Uebermaas von Kupferoxyd enthält, und diese zum Glühen zu bringen. Man bestimmt dann die Menge des erhaltenen Wassers und die der Kohlensäure.

Die Untersuchung aller solcher Substanzen, die man gewöhnlich organische zu nennen pflegt, und die aus Wasserstoff, Kohle, Sauerstoff, und bisweilen auch noch aus Stickstoff bestehen, auf die Weise, wie es im Vorhergehenden gezeigt worden ist, hat dann nur Werth, wenn der zur Untersuchung angewandte Körper vollkommen rein und frei von fremden Stoffen ist. Diese Bedingungen sind aber in manchen Fällen sehr schwer zu erfüllen, besonders wenn die Substanz nicht in krystallirtem Zustande erhalten werden kann. Ist die Substanz von der Art, daß sie mit Basen salzartige Verbindungen her-

vorbringen kann, so kann man leicht das Atomengewicht derselben berechnen, wenn man die Substanz mit einer Base zu einer neutralen salzartigen Verbindung verbindet, und in dieser dann die Menge der Base bestimmt. Ist das dargestellte neutrale Salz frei von Krystallisationswasser, so findet man die Menge der organischen Substanz durch den Verlust, und durch Vergleichung des bekannten Atomengewichts der Base findet man leicht das der organischen Substanz.

Gewöhnlich pflegt man die organische Substanz an Bleioxyd zu binden, weil in sehr vielen Fällen dieses Oxyd mit den meisten organischen sauren Substanzen wasserfreie Salze bildet, und in diesen die Menge des Bleioxyds sehr leicht zu bestimmen ist. Der einzige Nachtheil, den die Wahl dieses Oxydes mit sich bringt, ist der, daß dasselbe mit den meisten Säuren mehrfache Verbindungen eingeht; man kann daher in manchen Fällen nicht wissen, welche von diesen die neutrale Verbindung ist, und erhält diese oft gemengt oder verunreinigt mit basischen Verbindungen. Diesen Nachtheil hat das Silberoxyd und andere Basen nicht, deren Salze ebenfalls leicht zu untersuchen sind.

Die Untersuchung des Bleioxydsalzes geschieht, nach Berzelius, auf folgende Weise: Das Salz wird bei 100° C. in einem Luftstrome, welcher durch eine lange, mit geschmolzenem Chlorcalcium gefüllte Röhre geht, getrocknet; darauf läßt man es bis zur gewöhnlichen Temperatur der Luft erkalten, während man fortfährt, denselben Luftstrom darüber zu leiten. Man wägt dann eine Quantität auf einem tarirten Uhrglase ab. Auf demselben Glase wird es sodann über der Flamme einer Weingeistlampe erhitzt, und zwar so, daß das Bleioxydsalz in einem Punkte am Rande zu glimmen anfängt, worauf dann die Hitze vermindert wird, damit die Verbrennung von der angezündeten Stelle langsam fortschreitet. Ohne diese Vorsichtsmaafsregel nimmt die Hitze bei der Verbren-

nung des Salzes leicht so zu, daß die Masse lebhaft glühend wird und etwas Blei verdampft. Nach beendeter Verbrennung läßt man die Masse, damit keine unverbrannte Kohle zurückbleibt, bis zum anfangenden Glühen erhitzen; man läßt sie darauf erkalten und wägt sie. Der geglühte Rückstand ist ein Gemenge von Blei oder dessen Suboxyd mit Bleioxyd. Wenn man die Masse mit verdünnter Essigsäure übergießt, so löst sich zuerst das Bleioxyd, und dann, wenn mehr Essigsäure hinzukommt, backt das zuvor pulverförmige Suboxyd zu einer zusammenhängenden Masse von reducirtem Blei zusammen. Man wäscht diese gut mit Wasser ab, welches man vorsichtig abgießt, was leicht, wegen der großen Schwere des metallischen Bleies geschehen kann, trocknet es im Wasserbade und wägt es. Für 100 Theile vom reducirten Blei werden zu dem geglühten Rückstande 7,725 Theile Sauerstoff addirt, wodurch man die ganze Menge des Bleioxyds erfährt, das im Salze enthalten ist. Der Gewichtsverlust besteht bei wasserfreien Salzen in organischer Substanz. Dieser Versuch, der nur mit kleinen Mengen angestellt zu werden braucht, und der einige Male wiederholt werden muß, giebt bei einiger Vorsicht ein weit genaueres Resultat, als wenn man auf irgend eine andere Weise die Menge des Bleioxyds in der Verbindung bestimmen wollte, und hat den großen Vorzug vor allen übrigen, in sehr kurzer Zeit vollendet zu sein.

Brunner hat gefunden (Poggendorff's Annalen, Bd. XXVI. S. 507.), daß man die Menge des Bleioxyds noch leichter und sicherer erhält, wenn man die zu verbrennende Verbindung auf dem Uhrglase selbst mit ihrem 2- bis 3fachen Volum mäsig feinen, mit Chlorwasserstoffsäure ausgezogenen, vom Staube durch Schlämmen mit Wasser gereinigten, und wieder getrockneten Quarzsandes mengt, dieses Gemenge auf dem Uhrglase genau tarirt, und es hierauf, unter Umrühren mit einer flachgedrückten Thermometerröhre, auf der Weingeistlampe so lange röstet,

bis alles in ein rein gelbes Pulver verwandelt ist und beim Umrühren sich keine Fünkchen mehr erzeugen. Die nach dem Erkalten der Schale sich zeigende Gewichtsabnahme giebt unmittelbar die in der Verbindung enthaltene Menge der organischen Substanz an. Durch das Mengen des organischen Körpers mit Quarzpulver wird nämlich die Verbrennung langsamer und gleichförmiger bewirkt. Die Masse kommt nie in heftiges Glühen, backt nicht zusammen, bläht sich nicht auf, und durch die vielen Zwischenräume, so wie durch das Umrühren des Gemenges wird die Luft jedem Theilchen zugeführt, so daß die Verbrennung leicht und vollständig gechieht. Um sich davon zu überzeugen, zieht man den Rückstand mit Essigsäure aus und entfernt das essigsaure Bleioxyd vollständig durch Waschen mit Wasser. Uebergießt man hierauf den Quarz mit Salpetersäure, so wird diese bei gehörig ausgeführter Verbrennung keine wägbare Menge von Blei aufnehmen.

Ist die organische Substanz flüchtig, oder wird sie durch Schwefelsäure leicht in flüchtige Verbindungen zerlegt, so kann das Bleioxydsalz leicht auf die Weise untersucht werden, daß man es mit Schwefelsäure behandelt, das erhaltene schwefelsaure Bleioxyd glüht, und aus ihm den Bleioxydgehalt berechnet.

Hat man die organische Substanz an Silberoxyd gebunden, so ist die Analyse des Silberoxydsalzes noch einfacher, indem man nur eine gewogene Menge desselben in einem Uhrglase vorsichtig auf die oben angeführte Weise bis zum anfangenden Glühen erhitzt, worauf reines metallisches Silber zurückbleibt.

Nachdem man das Atomengewicht der Substanz auf diese Weise bestimmt hat, verbrennt man diese mittelst Kupferoxyds entweder allein, oder, was eben so gut oder noch besser ist, in ihrer Verbindung mit einer Base, am besten mit Bleioxyd oder Silberoxyd, und bestimmt die Menge des Wasserstoffs und der Kohle, so wie durch

den Gewichtsverlust die Menge des Sauerstoffs. Man muß nun sehen, ob dieser Sauerstoffgehalt der organischen Substanz ein Multiplum mit einer ganzen Zahl von dem durch den früheren Versuch gefundenen Sauerstoffgehalt der Base ist; wenigstens muß dieser von einem Vielfachen des Sauerstoffgehaltes in der Base nur sehr unbedeutend abweichen. Denn wie bei den Salzen, welche die unorganischen Säuren mit den Basen bilden, der Sauerstoff der erstern von dem der letzteren ein Vielfaches einer ganzen Zahl sein muß, eben so muß dieses auch bei den Verbindungen organischer Substanzen mit Basen der Fall sein. Wenn dies nicht statt findet, so sind entweder Fehler bei der Analyse vorgefallen, oder die zur Untersuchung angewandte Substanz war nicht rein. — Die Anzahl der Atome von Wasserstoff, Kohle und Sauerstoff in der zur Untersuchung angewandten Substanz, kann man nun leicht berechnen. Nimmt man an, daß in derselben so viel Mal mehr Atome Sauerstoff enthalten sind, als in der Base, mit welcher sie eine neutrale Verbindung bildet, der Sauerstoff der organischen Substanz ein Vielfaches ist von dem der Base, so findet sich dann auch leicht die Zahl der Atome des Wasserstoffs und der Kohle, so wie des Stickstoffs, wenn auch dieser zugegen war.

Durch ein Beispiel kann dies erörtert werden. Berzelius fand (Poggendorff's Annal., Bd. XIX. S. 305.) bei seiner Untersuchung der Weinsteinsäure, daß dieselbe mit Bleioxyd ein wasserfreies Salz giebt, das nach der Untersuchung im Hundert aus 62,7431 Bleioxyd und 37,2569 Weinsteinsäure besteht. Da das Atomengewicht des Bleioxyds 1394,5 ist, so ergibt sich das der Weinsteinsäure aus der Proportion $62,7431:37,2569 = 1394,5:828,05$. Es wurde ferner 1 Gramm des weinsteinsäuren Bleioxyds, welcher also 0,372569 Grm. Weinsteinsäure enthält, mit Kupferoxyd verbrannt und dadurch 0,101 Grm.

Wasser und 0,4975 Grm. Kohlensäure erhalten. Diese aber enthalten 0,01122 Grm. Wasserstoff und 0,13756 Grm. Kohle; der Sauerstoff in dieser Menge Weinsteinssäure, der sich aus dem Verluste ergibt, beträgt also 0,22379 Grm. Der Sauerstoff in 0,627431 Gramm. Bleioxyd ist aber 0,04498 Grm.; der der Säure also ein Multiplum von 5 von dem der Base. Enthält aber die Säure 5 Atome Sauerstoff, so enthält sie, durch die Vergleichung des Atomengewichts desselben mit dem der Kohle und des Wasserstoffs, 4 Atome Wasserstoff und 4 Atome Kohle. Das Atomengewicht einer Substanz aber, welche aus 5 Atomen Sauerstoff, 4 Atomen Wasserstoff und 4 Atomen Kohle besteht, ist 830,707, was mit dem Atomengewichte, das aus der Analyse des weinsteinsauren Bleioxyds berechnet wurde, beinahe übereinstimmt.

Man muß zur Verbrennung der organischen Substanz mittelst Kupferoxyds nicht die Verbindung mit einem feuerbeständigen Alkali oder einer alkalischen Erde wählen, weil diese nach der Zerlegung Kohlensäure zurückhalten.

Ist die organische Substanz basischer Natur, und bildet sie mit unorganischen Säuren krystallisirte Salze, so bestimmt man das Atomengewicht der Substanz auf ähnliche Weise, wie bei sauren organischen Substanzen. Wählt man das schwefelsaure Salz, und ist dasselbe auflöslich, so kann man durch die Auflösung eines Baryterdesalzes die Schwefelsäure genau bestimmen, und das Atomengewicht der organischen Base berechnen, nachdem man sich überzeugt hat, ob, und wie viel Krystallisationswasser im Salze enthalten war.

Bei den organischen Substanzen, welche keine salzartige Verbindungen mit Basen bilden, kann man weit schwieriger die Richtigkeit der Analyse beurtheilen. Bei diesen muß man sich damit begnügen, zu untersuchen, ob das gefundene Verhältniß der Bestandtheile ganzen Ato-

menzahlen von Kohle, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff entspricht, was indessen mit sehr kleinen Abweichungen bei solchen Substanzen, die aus sehr vielen Atomen dieser einfachen Stoffe zusammengesetzt sind, sehr oft der Fall sein kann, wenn auch die Analyse nicht ganz richtig ist.