

Von den Methoden, mittelst welcher die Zusammensetzung der Verbindungen erster und höherer Ordnungen bestimmt wird.

Die Thatsachen, welche die genaue Bestimmung der Zusammensetzung von Verbindungen erster und höherer Ordnungen an die Hand gibt, haben von selbst zur Erkenntniss der Existenz eines Mischungsgewichtes geführt, von welchem man zu einer Zeit, als man noch ganz irrige Vorstellungen von der Zusammensetzung der meisten Verbindungen hatte, unmöglich eine Ahnung haben konnte. Aus diesem Grunde muss es für den angehenden Chemiker das grösste Interesse haben, sich mit den Methoden bekannt zu machen, durch welche diese Zusammensetzung mit Genauigkeit ermittelt werden kann: er wird aber durch noch näher liegende Gründe aufgefordert, sich dafür zu interessiren. Wenn man nemlich die Quantität eines Körpers, der in irgend einer Verbindung sich befindet, zu bestimmen wünscht, so kann in der Mehrzahl der Fälle der Körper nicht unmittelbar in isolirtem Zustand aus der Verbindung ausgeschieden und gewogen werden, sondern man scheidet ihn gewöhnlich in einer neuen Verbindung aus, deren Zusammensetzung mithin bekannt seyn muss, wenn man aus der Menge der Verbindung auf die Menge des Körpers schliessen will, welcher einen Bestandtheil derselben ausmacht. — Wünscht man z. B. zu erfahren, wie viel salzsaures Gas in einer gegebenen Menge von wässriger Salzsäure enthalten ist, so kann dieses direct nicht wohl geschehen, denn eine sehr wässrige Salzsäure entwickelt beim Erwärmen kein salzsaures Gas, sondern blos Wasser, und destillirt bei einer gewissen Concentration als Ganzes über; setzt

man aber ein in Wasser gelöstes Silbersalz zu, so fällt alle Salzsäure als Chlorsilber nieder, aus dessen Menge und bekannter Zusammensetzung man zunächst die Menge des in der wässrigen Salzsäure enthaltenen Chlors erfährt. Sofern nun auch die Zusammensetzung des salzsauren Gases bekannt ist, findet man aus der Menge des Chlors zugleich die entsprechende Menge von salzsaurem Gas. — Wünscht man die Menge des in einer Flüssigkeit aufgelösten Silbers zu erfahren, so könnte man zwar durch andere Metalle, z. B. Eisen, das Silber metallisch fällen und wägen: da jedoch auf diese Weise ein fremdes Metall in die Auflösung kommt, wodurch die weitere Analyse verwickelt werden könnte, und da auch ausser dem Silber möglicherweise andere Metalle gefällt werden können, so zieht man es gewöhnlich vor, das Silber durch Salzsäure oder in Wasser lösliche Chlormetalle, als Chlorsilber niederzuschlagen, da, ausser dem Chlorsilber, alle übrigen Chlormetalle im Wasser löslich sind, mithin nur allein das Silber als Chlorsilber gefällt wird, aus dessen Menge und bekannter Zusammensetzung man die Menge des Silbers findet u. s. f.

Es ist klar, dass wenn die Atomgewichte aller Elemente bekannt sind, wenn ferner die relative Anzahl der einfachen oder zusammengesetzten Atome in jeder Verbindung erster oder höherer Ordnungen bekannt ist, dann auch die Zusammensetzung einer jeden solchen Verbindung gegeben ist: aber gerade aus dieser Zusammensetzung der Verbindungen hat man die Gewichte der Atome der Elemente und theilweise auch die relative Anzahl der Atome in den Verbindungen erschlossen. — Wird das Atomgewicht irgend eines Elements, z. B. des Wasserstoffs, = 1 gesetzt, und soll nun das Atomgewicht des Sauerstoffs bestimmt werden, so untersucht man die Zusammensetzung des Wassers, und findet dann das Atomgewicht des Sauerstoffs = 8, bei der bestimmten Voraussetzung, dass das Wasser aus 1 At. Sauerstoff und 1 At. Wasserstoff bestehe; bei jeder andern Voraussetzung aber findet man eine andere Zahl für das Atomgewicht des Sauerstoffs; namentlich wird diese Zahl = 16 gefunden, bei der Voraussetzung, dass das Wasser aus 1 At. Sauerstoff und 2 At. Wasserstoff bestehe. Soll das Atomgewicht des

Schwefels bestimmt werden, so kann dieses nur mittelst der Analyse irgend einer Schwefelverbindung, z. B. der Schwefelsäure geschehen. Sofern man dann voraussetzt, dass die neutralen schwefelsauren Salze, wie z. B. neutrales schwefelsaures Kali, aus 1 At. Säure und 1 At. Basis bestehen, und dass die Basis 1 At. Sauerstoff enthält, so muss 1 At. Schwefelsäure 3 At. Sauerstoff enthalten, weil ihr Sauerstoff das Dreifache von dem Sauerstoff der Basis ist. Sofern nun ferner die Voraussetzung die einfachste ist, dass 1 At. Schwefelsäure 1 At. Schwefel enthalte, so wird dadurch das Atomgewicht des Schwefels zu 16 bestimmt, indem 40 Th. Schwefelsäure, *der Analyse zufolge*, $3 \times 8 = 24$ Th. Sauerstoff und 16 Th. Schwefel enthalten. Stehen diese Bestimmungen einmal fest, so folgt dann weiter von selbst, dass 1 At. schweflige Säure aus 1 At. Schwefel und 2 At. Sauerstoff besteht, da 32 Th. schweflige Säure, *der Analyse zufolge*, 16 Th. Schwefel und $2 \times 8 = 16$ Th. Sauerstoff enthalten.

Aus dem Gesagten ergibt sich, dass nicht blos die Atomgewichte der Elemente und der Verbindungen erster und höherer Ordnungen aus der durch die Analyse zu ermittelnden Zusammensetzung dieser Verbindungen bestimmt werden, sondern dass die Kenntniss dieser Zusammensetzung die Grundlage der ganzen analytischen Chemie ist, welche in den Werken über analytische Chemie gewöhnlich vorausgesetzt wird, sofern man, wie schon bemerkt wurde, die in einer zu analysirenden Verbindung enthaltenen Körper in der Regel nicht isolirt, sondern in neuen Verbindungen von bekannter Zusammensetzung ausscheidet.

Um zu der Kenntniss der Zusammensetzung der Verbindungen erster und höherer Ordnungen zu gelangen, wird jedoch nicht erfordert, dass man eine *jede* einzelne Verbindung analysire, vielmehr wird die Zusammensetzung vieler Verbindungen weit sicherer aus der bereits ermittelten Zusammensetzung anderer erschlossen, als sie durch unmittelbare Analyse bestimmt werden würde. Wenn man z. B. die Zusammensetzung des Wassers und der Salzsäure, so wie die Zu-

Zusammensetzung der Verbindungen des Chlors mit den übrigen Elementen kennt, so kennt man eben damit auch die Zusammensetzung aller diesen Chlorverbindungen entsprechender Verbindungen der Elemente mit Sauerstoff; und umgekehrt, wenn man die Zusammensetzung des Wassers und der Salzsäure, so wie die Zusammensetzung der Verbindungen des Sauerstoffs mit den übrigen Elementen kennt, so kennt man damit auch die Zusammensetzung aller Chlorverbindungen, welche diesen Sauerstoffverbindungen entsprechen. Kennt man z. B. die Zusammensetzung des Wassers, der Salzsäure und des Chlorkaliums, so kennt man auch die des Kalis, denn man weiss, dass das Chlorkalium durch Wasser (sey es nun unmittelbar, oder unter Mitwirkung von Schwefelsäure) in Salzsäure und Kali zersetzt wird; man kennt aber (vermöge der bekannten Zusammensetzung der Salzsäure) die Menge von Wasserstoff, die das Chlor des Chlorkaliums in Salzsäure verwandelt, mithin auch (vermöge der bekannten Zusammensetzung des Wassers) die Menge von Sauerstoff, durch welche das Kalium des Chlorkaliums zu Kali wird. Umgekehrt, wenn man die Zusammensetzung des Wassers, der Salzsäure und des Kalis kennt, so kennt man auch die des Chlorkaliums; denn man weiss, dass das Kali durch Salzsäure in Chlorkalium und Wasser zersetzt wird, man weiss ferner, wie viel Wasserstoff der Sauerstoff des Kalis erfordert um Wasser zu bilden, und wie viel Chlor mit diesem Wasserstoff Salzsäure, mithin auch, wie viel Chlor mit dem Kalium des Kalis Chlorkalium bildet. — In bestimmten Fällen wird man daher eine Sauerstoff- oder eine Chlor-Verbindung direct analysiren, sofern die analytische Methode ihrer Natur nach so beschaffen ist, dass ein scharfes Resultat sich erwarten lässt; im entgegengesetzten Fall aber wird man die Zusammensetzung der Sauerstoffverbindung aus der der Chlorverbindung, oder umgekehrt die der Chlorverbindung aus der der Sau-

erstoffverbindung ableiten, wenn entweder die Analyse der Chlorverbindung oder aber die Analyse der Sauerstoffverbindung ein genaueres Resultat verspricht.

Es könnte überhaupt überflüssig erscheinen, dass ich hier von den Methoden, mittelst welcher die Zusammensetzung der Verbindungen erster und höherer Ordnungen bestimmt werden kann, besonders spreche, sofern ein Jeder, der das bisher Angeführte sich zu eigen gemacht hat, diese Methoden ohne grosse Mühe selbst erfinden kann. In der That soll der Leser hier auch mit keiner eigentlich neuen Thatsache bekannt gemacht, sondern vielmehr in der Anwendung des schon Gegebenen bloß geleitet und unterstützt werden. Er wird gewahr werden, dass er wenigstens das Meiste selbst gewusst hat, und gerade diese Entdeckung ist für ihn eine Ermuthigung und eine Veranlassung, die in seinem Wissen noch vorhandenen Lücken auszufüllen.

Die Zusammensetzung einer Verbindung kann entweder auf synthetischem oder auf analytischem Wege bestimmt werden, d. h. man kann entweder die Verbindung aus ihren Bestandtheilen zusammensetzen und bestimmen, wie viel von einem jeden darauf geht, oder man kann untersuchen, wie viel von jedem Bestandtheil durch Zersetzung einer gegebenen Menge einer schon gebildeten Verbindung erhalten wird. In dem ersten Fall ist es hinreichend, die Menge bloß des einen Bestandtheils und die Menge der erhaltenen Verbindung zu bestimmen, und ebenso genügt in dem zweiten Fall die Bestimmung der Menge der Verbindung und des einen daraus ausgeschiedenen Bestandtheils, sofern man sich überzeugt hat, dass die Verbindung nur diese zwei Bestandtheile enthält. Die Zusammensetzung des Bleioxyds z. B. bestimmt man synthetisch; wenn man eine gewogene Menge von metallischem Blei auf irgend eine Weise in Bleioxyd

verwandelt und dieses letztere wiegt; analytisch, wenn aus einer gewogenen Menge von Bleioxyd das metallische Blei ausgeschieden und gewogen wird. Da man weiss, dass das Bleioxyd ausser Blei und Sauerstoff Nichts enthält, so ist es auch nicht nöthig, die Menge des im ersten Fall mit dem Blei sich verbindenden, im zweiten aus dem Bleioxyd ausgeschiedenen Sauerstoffs besonders zu bestimmen.

A) Bestimmung der Zusammensetzung der Verbindungen erster Ordnung.

1) Bestimmung der Zusammensetzung der unorganischen Verbindungen erster Ordnung.

a) Sauerstoffverbindungen.

α) Sauerstoffverbindungen der nicht metallischen Elemente.

Wasser. Eine möglichst genaue Bestimmung der Zusammensetzung des Wassers ist eine der wichtigsten Aufgaben dieser Art, da, wie wir gesehen haben, aus der bekannten Zusammensetzung des Wassers die Zusammensetzung so vieler anderer Verbindungen abgeleitet werden kann. Man kann die Zusammensetzung des Wassers durch verschiedene Methoden bestimmen.

1) Man verbindet trockenes Sauerstoffgas mit trockenem Wasserstoffgas dadurch zu Wasser, dass man elektrische Funken durch das Gasgemenge hindurchschlagen lässt. Der Versuch muss mit grossen Mengen beider Gase angestellt werden, von welchen man immer nur wenig auf einmal zusammentreten lässt. Kennt man das Gewicht beider Gase vor dem Versuch, so wie das Gewicht des einen überschüssigen Gases nach dem Versuch, so weiss man, wie viel von jedem Gas zur Bildung von Wasser verbraucht worden ist. Bestimmt man noch überdiess das Gewicht des gebildeten Wassers, so erhält man eine Controle, indem die-

ses Gewicht der Summe der Gewichte der verzehrten Gase gleich seyn muss. — Diese Methode kann zwar kein genaues Resultat geben, sie ist aber desswegen interessant, weil man sich ihrer zuerst bedient hat, um die Natur des Wassers zu beweisen und zu zeigen, dass bei der Verbindung des Sauerstoffs und Wasserstoffs nichts als Wasser gebildet werde. Zwar bemerkte man dabei gewöhnlich die gleichzeitige Bildung von etwas Salpetersäure, fand jedoch bald, dass diese Salpetersäurebildung blos dann sich zeigt, wenn das angewandte Sauerstoffgas durch Stickgas verunreinigt ist, und dass eine um so grössere Menge von Salpetersäure sich bildet, je grösser die Menge des dem Sauerstoffgas beigemengten Stickgases ist.

2) Die schärfsten Resultate erhält man, wenn man aus einer bekannten Menge von Sauerstoff (den man aber nicht als Sauerstoffgas, sondern in einer festen Verbindung, die denselben an den Wasserstoff in höherer Temperatur abtritt, anwendet) mit der erforderlichen Menge von trockenem Wasserstoffgas Wasser erzeugt und dieses Wasser wiegt. Wird dann von dem Gewicht des erhaltenen Wassers die Menge des zu seiner Erzeugung verbrauchten Sauerstoffs abgezogen, so erhält man die Menge des Wasserstoffs, die mit der bekannten Menge von Sauerstoff Wasser gebildet hat. — Man leitet vollkommen getrocknetes Wasserstoffgas durch erhitztes Kupferoxyd, dessen Gewicht mit aller Sorgfalt bestimmt wurde: es bildet sich Wasser und metallisches Kupfer. Das Wasser fängt man in einer mit Chlorcalcium gefüllten, genau gewogenen Röhre auf, deren Gewichtszunahme das Gewicht des gebildeten Wassers gibt. Zugleich bestimmt man den Gewichtsverlust, welchen das Kupferoxyd erleidet, und welcher die zur Wasserbildung verbrauchte Sauerstoffmenge vorstellt. Auf diese Weise hat man gefunden, dass 100 Th. Wasser aus 11.11 Th. Wasserstoff und 88.89 Th. Sauerstoff bestehen.

3) Man hat gefunden, dass das Wasser bei seiner Zersetzung durch Elektrizität genau 2 Maasse Wasserstoffgas auf 1 Maass Sauerstoffgas liefert. Setzt man daher das spezifische Gewicht des Sauerstoffgases dem Gewicht des Sauerstoffs in einer gewissen Wassermenge gleich, so stellt das doppelte spec. Gewicht des Wasserstoffgases das Gewicht des Wasserstoffs in derselben Wassermenge vor. Das spec. Gew. des Sauerstoffgases ist = 1.1026, das doppelte spec. Gew. des Wasserstoffgases = 0.1376, woraus folgt, dass 100 Th. Wasser aus 88.9 Sauerstoff und 11.1 Wasserstoff bestehen.

Wasserstoffsperoxyd. Da diese Verbindung beim bloßen Erwärmen, so wie in Berührung mit metallischem Quecksilber, in Wasser und Sauerstoffgas zersetzt wird, so braucht man bloß das aus einer gewogenen Menge des möglichst wasserfreien Wasserstoffsperoxyds unter den genannten Umständen sich entwickelnde Sauerstoffgas zu messen, um die Zusammensetzung des Wasserstoffsperoxyds zu erfahren.

Sauerstoffverbindungen des Chlors.

Chlorsäure. Eine gewogene Menge von trockenem chlorsaurem Kali (dieses Salz enthält kein Krystallwasser) wird geglüht und der Rückstand (Chlorkalium) gewogen. Der Gewichtsverlust besteht in Sauerstoffgas, welches theils dem Chlor, theils dem Kali angehört hatte. Sofern man die Zusammensetzung des Chlorkaliums und des Kalis kennt, so kennt man damit auch die Zusammensetzung der Chlorsäure; denn wenn man von der ganzen Sauerstoffmenge, welche das chlorsaure Kali beim Glühen liefert, und welche man aus dem Gewichtsverlust kennen lernt, welchen das chlorsaure Kali bei seiner Verwandlung in Chlorkalium erleidet, dem Kalium so viel gibt, als erfordert wird, um dasselbe in Kali zu verwandeln, so gehört der Rückstand dem Chlor an, d. h. die bekannte Menge dieses Rückstandes bildet mit der gleichfalls bekannten Menge Chlor Chlorsäure.

Ueberchlorsäure. Die Zusammensetzung dieser Säure wird auf dieselbe Weise wie die der Chlorsäure bestimmt, da auch das überchlorsaure Kali durch Glühen in Sauerstoffgas und Chlorkalium zersetzt wird.

Die genaue Bestimmung der Zusammensetzung der gasförmigen Sauerstoffverbindungen des Chlors ist nicht leicht zu machen. Diese Gase zersetzen sich bei wenig erhöhter Temperatur, wobei ihr Volumen sich ausdehnt, in Chlorgas und Sauerstoffgas; durch Schütteln mit etwas kaustischer Kalilauge wird das Chlorgas verschluckt und so seinem Volumen nach bestimmt. Da man auf diese Weise das relative Volumen des Chlor- und Sauerstoffgases erfährt, und die specifischen Gewichte beider kennt, so ist damit die Zusammensetzung des Chloroxyd- und Chloroxydul-Gases gegeben. — Sofern der Versuch über Quecksilber gemacht wird, das sogleich einen Theil des freigewordenen Chlors verschluckt, ist die Bestimmung der Menge des Chlors etwas unsicher.

Die Zusammensetzung der *Bromsäure* und *Jodsäure* lässt sich wie die der Chlorsäure bestimmen.

Sauerstoffverbindungen des Schwefels.

Schwefelsäure. Die Zusammensetzung der Schwefelsäure wird man auf die Weise bestimmen können, dass man ein bekanntes Gewicht Schwefel in wasserfreie Schwefelsäure verwandelt und diese letztere wiegt; der Ueberschuss des Gewichts der Säure über das des Schwefels zeigt die Menge des Sauerstoffs an, der sich mit dem Schwefel zu Schwefelsäure verbunden hat. Durch Erhitzen mit Salpetersäure wird der Schwefel zunächst in wässrige Schwefelsäure verwandelt; sättigt man diese genau mit reinem Kali, dampft ab und glüht, so erhält man neutrales schwefelsaures Kali, welches die Schwefelsäure in wasserfreiem Zustand enthält. Kennt man daher die Zusammensetzung dieses Salzes, so weiss man, wie viel wasserfreie Schwe-

felsäure aus einem gegebenen Gewicht Schwefel erzeugt wurde.

Diese Methode kann jedoch nur dann ein richtiges Resultat geben, wenn die wässerige Schwefelsäure durch Kali auf das Genaueste gesättigt wird. Wird zu wenig Kali zugesetzt, so verdampft ein Theil Schwefelsäure beim Glühen des schwefelsauren Salzes, dessen Menge daher zu gering ausfällt; wird zu viel Kali zugesetzt, so bleibt dieses dem neutralen schwefelsauren Kali beigemengt, dessen Menge daher zu gross ausfällt.

Man erhält daher ein weit sichereres Resultat, wenn man die durch Erhitzen des Schwefels mit Salpetersäure gebildete wässerige Schwefelsäure durch ein im Wasser lösliches Barytsalz, z. B. salzsauren Baryt, in schwefelsauren Baryt verwandelt, welcher geglüht und gewogen wird, und aus dessen bekannter Zusammensetzung man ebenfalls die Menge der wasserfreien Schwefelsäure erfährt, welche eine gegebene Menge von Schwefel erzeugt. Da der schwefelsaure Baryt in Wasser und Säuren ganz unlöslich ist, so kann er von dem überschüssigen löslichen Barytsalz und der in Freiheit gesetzten Salzsäure abfiltrirt werden. — Man könnte auch die wässerige Schwefelsäure durch Baryt selbst (Barytwasser) niederschlagen, und den im Ueberschuss zuzusetzenden Baryt gleichfalls durch Filtriren entfernen, nur könnte dann ein Theil des überschüssigen Baryts durch die Kohlensäure der Luft in ebenfalls unlöslichen kohlen sauren Baryt verwandelt und daher die Menge des schwefelsauren Baryts zu gross gefunden werden, wenn man nicht die Vorsicht gebrauchte, den schwefelsauren Baryt mit einem durch eine Säure, die mit Baryt ein lösliches Salz bildet, und den kohlen sauren Baryt daher zersetzt und auflöst, angesäuerten Wasser auszuwaschen.

Man mag nun aber die wässerige Schwefelsäure, in der Absicht, das Wasser zu entfernen, an Kali oder an Baryt binden, so wird, um aus der Menge des erhaltenen Salzes (schwefelsaures Kali oder Baryt) die Menge der wasser-

freien Säure zu finden, erfordert, dass die Zusammensetzung des schwefelsauren Salzes bekannt sey; wie man diese bestimme, wird später gezeigt werden. — Aber auch ohne die Zusammensetzung eines bestimmten schwefelsauren Salzes als bekannt vorauszusetzen, kann man die Menge wasserfreier Schwefelsäure, welche in einer gewissen Menge wässriger Säure enthalten ist, und damit die Zusammensetzung der Schwefelsäure finden, wenn man die wässrige Schwefelsäure mit *überschüssigem* Bleioxyd, dessen Gewicht bekannt ist, digerirt, abdampft und den Rückstand glüht; der Ueberschuss des Gewichts dieses Rückstandes über das Gewicht des Bleioxyds zeigt die Menge der wasserfreien Schwefelsäure an. — Das Bleioxyd ist für diese Bestimmung aus dem Grunde vorzugsweise anwendbar, weil es schon in schwacher Glühhitze weder Wasser noch Kohlensäure zurückhält, und weil seine Verbindung mit Schwefelsäure durch höhere Temperatur nicht zersetzt wird; man könnte sich daher zu demselben Zweck des wasserfreien (gebrannten) Kalks oder der wasserfreien Bittererde, nicht aber z. B. des wasserfreien Baryts bedienen, weil der Ueberschuss dieses letzteren ein durch Glühhitze nicht zersetzbares Hydrat bilden würde, mithin der Ueberschuss des Gewichts des mit einer gewissen Menge von Schwefelsäure verbundenen Baryts über das Gewicht des wasserfreien Baryts nicht bloß auf Rechnung der aufgenommenen Schwefelsäure, sondern zugleich von aufgenommenem Wasser käme, dessen Menge nicht bestimmt werden könnte.

Es ist klar, dass alle Bestimmungen dieser Art um so genauer werden, je einfacher die Operationen sind, deren man dabei benöthigt ist, je mehr z. B. das Filtriren vermieden werden kann, je weniger Wägungen erforderlich sind u. s. f. Da man sich durch vielfache Versuche überzeugt hat, dass in den neutralen schwefelsauren Salzen der Sauerstoff der Schwefelsäure das Dreifache vom Sauerstoff der Basis ist, und dieses Verhalten als ein in aller Strenge wahres Naturgesetz betrachten darf, so ist es erlaubt, hiernach die Analyse der Schwefelsäure zu rectificiren.

1) Man löst eine gewogene Menge von reinem Blei in einem gewogenen kleinen Glaskolben in reiner Salpetersäure auf, dampft ab und glüht. Das Blei wird so in Bleioxyd verwandelt und die Gewichtsvermehrung des Kolbens rührt von Sauerstoff her, den das Blei mit sich verbunden hat. Man findet auf diese Weise, dass 100 Th. Blei 7.725 Th. Sauerstoff aufnehmen, um Bleioxyd zu bilden.

2) Eine gewogene Menge metallisches Blei wird in einem gewogenen Platintiegel in reiner Salpetersäure gelöst, mit überschüssiger Schwefelsäure versetzt, abgedampft und geglüht. Man findet, dass 100 Th. Blei auf diese Weise behandelt 146,44 Th. schwefelsaures Bleioxyd liefern. Da 100 Th. Blei nach n°. 1. mit 7.725 Th. Sauerstoff 107.725 Th. Bleioxyd bilden, so ist das Gewicht der mit dem Bleioxyd verbundenen Schwefelsäure = $146.44 - 107.725 = 38.715$, und da der Sauerstoff dieser Schwefelsäuremenge = $3 \times 7.725 = 23.175$ ist, so bestehen 38.715 Th. wasserfreie Schwefelsäure aus 15.540 Th. Schwefel und 23.175 Th. Sauerstoff, oder 100 Th. aus 40.14 Th. Schwefel und 59.86 Th. Sauerstoff.

Die wasserfreie Schwefelsäure des Vitriolöls zersetzt sich in starker Glühhitze in 2 Maasse schwefligsaures Gas auf 1 Maass Sauerstoffgas; das mit der Schwefelsäure verbundene Wasser erleidet dabei keine Zersetzung. Auch aus dieser Thatsache lässt sich mithin die Zusammensetzung der Schwefelsäure ableiten, sofern die der schwefligen Säure als bekannt vorausgesetzt wird.

Schweflige Säure. Das Sauerstoffgas ändert sein Volumen nicht, wenn es sich dadurch, dass man Schwefel in demselben verbrennen lässt, in schwefligsaures Gas verwandelt. Der Ueberschuss des specif. Gewichts des schwefligsauren Gases über das specif. Gewicht des Sauerstoffgases verhält sich daher zu dem specif. Gewicht des Sauerstoffgases, wie das Gewicht des Schwefels zu dem Gewicht des

Sauerstoffs in der schwefligen Säure. — Da die Schwefelsäure in der Glühhitze in 2 Maasse schwefligsaures Gas (welche 2 Maasse Sauerstoffgas enthalten) und 1 Maass Sauerstoffgas zerfällt, so folgt, dass sich die Schwefelsäure in schweflige Säure verwandelt, wenn man ihr den dritten Theil ihres Sauerstoffgehalts entzieht, oder dass, bei gleicher Menge von Schwefel, die schweflige Säure $\frac{2}{3}$ so viel Sauerstoff enthält, als die Schwefelsäure. — Die Zusammensetzung der schwefligen Säure kann somit entweder aus dem specifischen Gewicht des schwefligsauren Gases oder aus der Zusammensetzung der Schwefelsäure gefunden werden.

Unterschwefelsäure. Wenn man ein unterschwefelsaures Salz, das kein Krystallwasser enthält, wie z. B. unterschwefelsaures Kali, glüht, so zersetzt es sich in schwefligsaures Gas, welches entweicht, und in zurückbleibendes neutrales schwefelsaures Salz (sofern dieses durch Hitze nicht zersetzt wird). Der Gewichtsverlust, den hierbei das unterschwefelsaure Salz erleidet, rührt blos von schwefliger Säure her, welche ausgetrieben wurde. — Enthält das Salz Krystallwasser, so muss man den gewogenen Apparat, in welchem das Salz geglüht wird, mit einer mit Chlorcalcium gefüllten Röhre in Verbindung setzen, um das Wasser zurückzuhalten.

Man findet auf diese Weise, dass die schweflige Säure, welche ausgetrieben wird, eben so viel Schwefel, mithin $\frac{2}{3}$ so viel Sauerstoff enthält, wie die Schwefelsäure des zurückbleibenden schwefelsauren Salzes. Da nun die ausgetriebene schweflige Säure mit der zurückbleibenden Schwefelsäure zu Unterschwefelsäure verbunden war, so erhält man die Zusammensetzung der Unterschwefelsäure, wenn man zu dem Schwefel der Schwefelsäure die gleiche Menge Schwefel, und zu dem Sauerstoff der Schwefelsäure $\frac{2}{3}$ dieser Sauerstoffmenge addirt. Da nun die Schwefelsäure aus 40.14 Th. Schwefel und 59.86 Th. Sauerstoff besteht, so besteht die Unterschwefelsäure aus

$2 \times 40.14 = 80.28$ Th. Schwefel und $59.86 +$
 $\frac{2}{3} \times 59.86 = 99.77$ Th. Sauerstoff, oder 100 Th. Unterschwefelsäure bestehen aus 44.58 Th. Schwefel und 55.42 Th. Sauerstoff.

Unterschweflige Säure. Bekanntlich kann diese Säure nicht in isolirtem Zustand, sondern blos in Verbindung mit Basen bestehen. Wenn man ein unterschwefligsaures Salz durch eine Säure z. B. Salzsäure zersetzt, so zerfällt die unterschweflige Säure in schweflige Säure und Schwefel, und man findet, dass die Menge des sich abscheidenden Schwefels so viel beträgt als die Menge des in der gebildeten schwefligen Säure enthaltenen Schwefels. Man kann sich hiervon auch auf folgende Weise überzeugen. Wenn man ein in Wasser gelöstes schwefligsaures Salz mit Schwefel kocht, so verwandelt es sich, durch Aufnahme von Schwefel, in unterschwefligsaures Salz. Bestimmt man nun zuvor die Menge des in dem schwefligsauren Salz enthaltenen Schwefels auf die Weise, dass man ein bestimmtes Gewicht des Salzes durch Kochen mit Salpetersäure in schwefelsaures Salz verwandelt, und den Schwefel der Schwefelsäure aus dem schwefelsauren Baryt berechnet, den dieses schwefelsaure Salz mit einem Barytsalz liefert, so findet man, dass diese Schwefelmenge eben so gross ist wie die Schwefelmenge, welche das schwefligsaure Salz durch Kochen mit Schwefel aufgenommen hat, und welche man entweder aus dem Gewichtsverlust des Schwefels, oder mittelst Zersetzung des gebildeten unterschwefligsauren Salzes durch Salzsäure und Wägung des abgeschiedenen Schwefels bestimmen kann.

Sauerstoffverbindungen des Selen.

Selenige Säure. Wird Selen vollkommen mit Chlor gesättigt, so erhält man eine Verbindung, die durch Wasser in selenige Säure und Salzsäure zersetzt wird. Verwandelt man daher eine gewogene Menge Selen in eine solche

Chlorverbindung, setzt Wasser und hierauf salpetersaures Silberoxyd zu, und bestimmt aus dem niedergeschlagenen Chlorsilber die Menge des mit dem Selen verbundenen Chlors, so ist damit die Zusammensetzung der selenigen Säure bestimmt. Man weiss nemlich, wie viel Wasserstoff das Chlor erfordert, um Salzsäure zu bilden; die Menge von Sauerstoff aber, welche mit diesem Wasserstoff Wasser bildet, verwandelt das Selen in selenige Säure.

Selensäure. Wenn man ein Gemeng von seleniger Säure und Salpetersäure mit Natron sättigt, abdampft und glüht, so verwandelt sich das selenigsäure Natron in selensaures Natron. Man könnte die Zusammensetzung der Selensäure auf folgende Weise bestimmen. Eine gewogene Menge von Selen wird durch überschüssige Salpetersäure in selenige Säure verwandelt, die Flüssigkeit mit Natron gesättigt, abgedampft, der Rückstand in einem Platintiegel geschmolzen, in Wasser gelöst, die Lösung genau mit Salpetersäure neutralisirt und durch salpetersaures Bleioxyd gefällt. Aus der Menge des gefällten selensauren Bleioxyds findet man die Menge der aus einem gegebenen Gewicht Selen erzeugten wasserfreien Selensäure. — Wie die Zusammensetzung des selensauren Bleioxyds (welche hier als bekannt vorausgesetzt wird) bestimmt werden könne, werden wir später sehen.

Sauerstoffverbindungen des Phosphors.

Phosphorsäure. Man hat die Zusammensetzung dieser Säure mittelst folgender Methoden zu bestimmen gesucht.

1) Eine gewogene Menge von Phosphor wird in Sauerstoffgas verbrannt; das verschwundene Volumen des Gases gibt die Menge von Sauerstoff an, mit welcher sich der Phosphor in der Phosphorsäure verbindet. — Lavoisier, V. Rose, H. Davy und Thomson.

2) Eine gewogene Menge von Phosphor wird durch Erhitzen mit Salpetersäure in Phosphorsäure verwandelt, diese

mit einer Basis (Bleioxyd) verbunden, mit welcher sie eine in Wasser unlösliche Verbindung bildet. Aus der bekannten Zusammensetzung dieser Verbindung erfährt man die Menge von Phosphorsäure, mithin die Menge von Sauerstoff, welche eine gegebene Menge von Phosphor aufnimmt, um diese Säure zu bilden. — V. Rose.

3) Man stellt diejenige Verbindung von Phosphor mit Chlor dar, welche durch Wasser in Phosphorsäure und Salzsäure zersetzt wird.

a) Eine *unbestimmte* Menge dieser Verbindung wird durch Wasser mit der Vorsicht zersetzt, dass die Salzsäure nicht als Gas entweichen kann, hierauf Salpetersäure zugesetzt und nun die Menge des Chlors aus dem durch salpetersaures Silber zu fallenden Chlorsilber bestimmt. Wird hierauf die Salpetersäure mit Ammoniak gesättigt, so fällt phosphorsaures Silberoxyd nieder, aus dessen bekannter Zusammensetzung man die Menge der Phosphorsäure findet, welche durch den Sauerstoff des zersetzten Wassers erzeugt wurde. Die Menge dieses Sauerstoffs ist aber ebenfalls bekannt, denn sie war mit derjenigen Menge von Wasserstoff, welche erfordert wird, um mit der bereits bekannten Menge von Chlor Salzsäure zu bilden, mithin ebenfalls bekannt ist, zu Wasser verbunden. Da somit die Menge der Phosphorsäure so wie die Menge des in ihr enthaltenen Sauerstoffs bekannt ist, so ist damit die Zusammensetzung dieser Säure bestimmt. — Berzelius.

b) Man kann auch die Menge von Chlor bestimmen, welche ein *bekanntes Gewicht* Phosphor aufnimmt, um diejenige Verbindung zu bilden, welche durch Wasser in Salzsäure und Phosphorsäure zersetzt wird. Die dem Wasserstoff, welcher mit dieser Chlormenge Salzsäure bildet, entsprechende Sauerstoffmenge würde das bekannte Gewicht Phosphor in Phosphorsäure verwandeln. — Dulong.

4) Eine abgewogene Menge von reinem Kupferdraht wird
in

in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas in Phosphorkupfer verwandelt, indem man Phosphor in Dämpfen durch das erhitzte Metall leitet. Durch Wägen des gebildeten Phosphorkupfers erfährt man die Zusammensetzung desselben. Eine abgewogene Menge dieser Verbindung wird in Salpetersäure aufgelöst, wobei das Kupfer in Kupferoxyd, der Phosphor in Phosphorsäure verwandelt wird. Man dampft die Flüssigkeit ab, glüht den Rückstand und wägt ihn. Zieht man von der Gewichtszunahme, die das Phosphorkupfer bei seiner Umwandlung in phosphorsaures Kupferoxyd erleidet, die Menge des dem Kupfer zugehörigen Sauerstoffs ab, so erhält man die Menge Sauerstoff, welche der Phosphor bei seiner Umwandlung in Phosphorsäure aufgenommen hat. — Dulong.

5) Man bringt eine gewogene Menge von Phosphor in eine Anfangs mässig erwärmte, nachher bis zum Sieden erhitzte Auflösung von Chlorgold oder schwefelsaurem Silberoxyd in Wasser; der Phosphor wird zu Phosphorsäure oxydirt und es wird metallisches Gold oder Silber ausgeschieden, aus dessen Gewicht man die mit dem Phosphor verbundene Sauerstoffmenge findet. — Berzelius. Im ersteren Fall verwandelt sich das Chlor des zersetzten Chlorgoldes durch Wasserersetzung in Salzsäure; der Sauerstoff des zersetzten Wassers, der hinreichen würde, das Gold in Goldoxyd zu verwandeln, verbindet sich nicht mit diesem, sondern mit dem anwesenden Phosphor zu Phosphorsäure; sofern nun die Zusammensetzung des Goldoxyds, und die Menge des ausgeschiedenen Goldes bekannt ist, so ist auch die Menge von Sauerstoff bekannt, welche die gewogene Menge Phosphor aufgenommen hat, um damit Phosphorsäure zu bilden. Die Erklärung wird für diesen Fall einfacher, wenn man annimmt, dass das Chlorgold als salzsaures Goldoxyd im Wasser gelöst sey; dann oxydirt sich der Phosphor vermöge seiner grösseren Affinität zu dem Sauerstoff

durch den Sauerstoff des Goldoxyds zu Phosphorsäure, und man schliesst wieder aus der bekannten Zusammensetzung des Goldoxyds auf die der Phosphorsäure. Dieselbe Erklärung passt für den Fall, wo man den Phosphor durch den Sauerstoff des Silberoxyds des schwefelsauren Silberoxyds sich zu Phosphorsäure oxydiren lässt. Das im ersteren Fall ausgeschiedene Gold kann durch die gebildete freie Salzsäure und Phosphorsäure nicht oxydirt werden, und ebenso wenig vermag die im letzteren Fall gebildete wässerige Phosphorsäure und die in Freiheit gesetzte Schwefelsäure das ausgeschiedene metallische Silber zu oxydiren und dadurch das Resultat ungenau zu machen.

Von allen diesen Methoden, die Zusammensetzung der Phosphorsäure zu bestimmen, scheinen die unter n°. 3. a, n°. 4 und n°. 5. angegebenen die zuverlässigsten Resultate zu geben. Bei Anwendung der Methode n°. 1. wurden bedeutend von einander abweichende Resultate erhalten, wovon der Grund wohl hauptsächlich in dem Umstand zu suchen ist, dass nicht leicht die ganze Menge des Phosphors verbrennt, und dass es unmöglich ist, die Menge der der Verbrennung entgangenen Portion mit hinreichender Genauigkeit zu bestimmen. Die Methode n°. 2. kann gleichfalls kein scharfes Resultat geben, sofern mit der überdestillirenden Salpetersäure immer auch ein Theil unveränderter Phosphor in Dämpfen übergeht, und daher ein Verlust von Phosphor unvermeidlich ist, auch wenn man die überdestillirte Flüssigkeit wiederholt in die Retorte zurückgiesst, in welcher der Phosphor mit der Salpetersäure behandelt wird. Aber auch bei Anwendung der vorzüglichsten Methoden erhält man doch keine so genau übereinstimmende Resultate, wie man sie bei der Bestimmung der Zusammensetzung der Schwefelsäure, mittelst Oxydation des Schwefels durch Salpetersäure, in der That erhalten kann; die Ursache davon mag theils in der bedeutend grösseren Flüchtigkeit des Phos-

phors, der schon bei der gewöhnlichen Temperatur verdampft, theils in der leichten Oxydirbarkeit desselben zu suchen seyn, wodurch die genaue Bestimmung des Gewichts einer Portion von Phosphor erschwert wird. Berzelius fand, bei Anwendung der Methoden n^o. 5 und n^o. 3. a, dass 100 Th. Phosphor 127 bis 128 Th. Sauerstoff aufnehmen, um Phosphorsäure zu bilden; Dulong dagegen fand, bei Anwendung der Methode n^o. 4., dass 100 Th. Phosphor mit 124.8 Th. Sauerstoff Phosphorsäure bilden.

Phosphorige Säure. Eine abgewogene Menge der flüssigen Chlorverbindung des Phosphors, welche in Berührung mit Wasser in Salzsäure und phosphorige Säure zerfällt, wird durch Wasser zersetzt, der überschüssige Phosphor, den sie etwa enthält, und der bei der Behandlung mit Wasser sich ausscheidet, gewogen, und sein Gewicht von dem der Verbindung abgezogen. Hierauf schlägt man aus der mit Salpetersäure versetzten Flüssigkeit die Salzsäure durch salpetersaures Silberoxyd nieder, und berechnet aus der Menge des Chlorsilbers die des Chlors, woraus sich dann die des Phosphors in der Chlorverbindung ergibt. Da nun die Zusammensetzung des Wassers und der Salzsäure bekannt ist, und da man weiss, dass die Chlorverbindung durch Wasser in Salzsäure und phosphorige Säure zersetzt wird, so findet man leicht die Menge von Sauerstoff, welche der Phosphor aufnimmt, um phosphorige Säure zu bilden.

Die genaue Bestimmung der Zusammensetzung der Phosphorsäure und der phosphorigen Säure war von grossem Interesse, da man dabei gefunden hat, dass der Phosphor hinsichtlich der Sauerstoffmengen, welche er in diesen beiden Säuren aufnimmt, ein anomales Verhalten zeigt, indem die Sauerstoffmengen, welche sich mit der gleichen Menge von Phosphor verbinden, um diese beiden Säuren zu erzeugen, sich wie 5 : 3 verhalten. Ein gewöhnliches Verhalten wäre es, wenn sich diese Sauerstoffmengen wie 6 : 3 d. h. wie 2 : 1 verhalten würden, was man auch zu einer gewissen Zeit angenommen hatte.

Unterphosphorige Säure. H. Rose bestimmte die Zusammensetzung dieser Säure auf folgende Weise.

1. Eine bestimmte Menge eines unterphosphorigsauren Salzes wird in Wasser gelöst und mit einer grossen Menge einer neutralen Goldchloridauflösung, welcher Salzsäure zugefügt wird, vermischt, die Flüssigkeit gekocht und sehr lange warm an einem dunklen Ort digerirt; es scheidet sich metallisches Gold aus, welches gewogen wird. Man bestimmt zugleich die Menge der in einer andern bestimmten Menge desselben unterphosphorigsauren Salzes enthaltenen Basis, und findet dann aus diesen Datis die Zusammensetzung der unterphosphorigen Säure. — Aus der Menge des ausgeschiedenen metallischen Goldes findet man nemlich die Menge von Sauerstoff, welche erfordert wird, um die unterphosphorige Säure des Salzes in Phosphorsäure zu verwandeln. — Diese Umwandlung geschieht dadurch, dass das Chlor des zersetzten Goldchlorids mit dem Wasserstoff des Wassers in Verbindung tritt, dessen Sauerstoff dann die unterphosphorige Säure in Phosphorsäure verwandelt; aus der Menge des ausgeschiedenen Goldes und der bekannten Zusammensetzung des Goldchlorids ergibt sich mithin die Menge von Sauerstoff, welche die unterphosphorige Säure des Salzes bei ihrer Oxydation zu Phosphorsäure aufnimmt. — Nun weiss man ferner, dass wenn die unterphosphorige Säure eines solchen Salzes durch Behandlung mit Salpetersäure in Phosphorsäure verwandelt wird, doppelphosphorsaures Salz, d. h. eine Verbindung von 1 Doppelatom Phosphorsäure ($\frac{1}{2}$) mit 1 At. Basis gebildet wird, und kennt auch die Menge der aus der unterphosphorigen Säure erzeugten Phosphorsäure, mithin auch die Menge des Phosphors der Phosphorsäure und der unterphosphorigen Säure (welche in beiden Säuren die gleiche ist), da man die Menge der Basis des Salzes bestimmt hat, und die Zusammensetzung der doppelphosphorsauren Salze kennt. Da man somit die Menge von Sauerstoff kennt,

welche eine bekannte Menge von Phosphor, der mit Sauerstoff bereits zu unterphosphoriger Säure verbunden ist, noch weiter aufzunehmen braucht, um in Phosphorsäure verwandelt zu werden, da man überdiess, vermöge der bekannten Zusammensetzung der Phosphorsäure und der bekannten Menge des Phosphors dieser Säure, die Menge des in ihr enthaltenen Sauerstoffs kennt, so erhält man die mit dem Phosphor zu unterphosphoriger Säure verbundene Menge von Sauerstoff, wenn man von der Sauerstoffmenge der Phosphorsäure diejenige Menge von Sauerstoff abzieht, welche erfordert wird, um die unterphosphorige Säure in Phosphorsäure zu verwandeln, und welche man aus der Menge des ausgeschiedenen metallischen Goldes gefunden hat. Auf diese Weise findet man, dass die unterphosphorige Säure noch 4 mal so viel Sauerstoff, als sie selbst enthält, aufzunehmen braucht, um in Phosphorsäure verwandelt zu werden. Da nun die Phosphorsäure auf 1 Doppelatom Phosphor 5 At. Sauerstoff enthält, so besteht die unterphosphorige Säure aus 1 Doppelatom Phosphor und 1 At. Sauerstoff.

2. Eine andere, der so eben angeführten ganz analoge Bestimmungsweise ist folgende. Man bestimmt wiederum die Menge von Basis, welche eine abgewogene Menge eines unterphosphorigsauren Salzes enthält. Eine andere, gleichfalls abgewogene Menge desselben, auf die gleiche Weise dargestellten unterphosphorigsauren Salzes wird in Wasser gelöst, und die Auflösung nach und nach zu einer Quecksilberchloridauflösung gegossen, die eine sehr grosse Menge von Quecksilberchlorid (Sublimat) enthält. Es setzt sich Quecksilberchlorür (Calomel) ab, wenn die Auflösung mehrere Tage in der Wärme digerirt wird. Aus der Menge des gebildeten Calomels und der Menge der Basis des Salzes findet man wiederum die Zusammensetzung der unterphosphorigen Säure. — Aus der Menge des Calomels und der bekannten Zusammensetzung des Sublimats und Calomels

findet man nemlich, wie viel Chlor der Sublimat abgeben muss, damit (wie bei n.^o 1), mittelbar durch den Sauerstoff des Wassers, die unterphosphorige Säure zu Phosphorsäure oxydirt werde u. s. f. — Bei dieser Methode muss die Vorsicht gebraucht werden, dass man nur eine kleine Menge des unterphosphorigsauren Salzes auf einmal zu der Quecksilberchloridauflösung, die viel Chlorid enthalten muss, giesst, denn würde man umgekehrt letztere Auflösung in erstere giesen, so würde leicht ein Theil des Chlorids nicht zu Chlorür, sondern zu Metall reducirt werden. Auch muss man etwas Salzsäure zusetzen, damit nicht ein Theil des gebildeten phosphorsauren Kalks zugleich mit dem Calomel sich absetze. —

Bei diesen Methoden, die Zusammensetzung der unterphosphorigen Säure zu bestimmen, wird vorausgesetzt, dass sich die Menge der Basis in einer gegebenen Menge eines unterphosphorigsauren Salzes mit Genauigkeit bestimmen lasse. Es eignen sich daher hierzu am besten solche unterphosphorigsaure Salze, deren Basis sich leicht bestimmen lässt, wie dieses bei dem unterphosphorigsauren Kalk und Baryt der Fall ist. Man löst z. B. eine abgewogene Menge von unterphosphorigsaurem Kalk in Wasser auf, versetzt die Auflösung mit Schwefelsäure, dampft ab und wäscht den schwefelsauren Kalk mit Alkohol aus; aus der Menge dieses Salzes findet man die des Kalks. Oder man löst eine abgewogene Menge von unterphosphorigsaurem Baryt in Wasser auf, fällt den Baryt mit Schwefelsäure aus, wäscht den schwefelsauren Baryt mit Wasser und findet aus seiner Menge die des Baryts. — Wenn man bei n.^o 1. zur Bestimmung der Zusammensetzung der unterphosphorigen Säure des unterphosphorigsauren Baryts sich bedient, so hat man nicht nöthig, zuerst in einer besonderen abgewogenen Menge des Salzes die Menge des Baryts, und dann bei einer andern abgewogenen Menge desselben Salzes die Menge des metallischen Goldes zu bestimmen, welche davon aus Goldchloridauflösung niedergeschlagen wird; vielmehr ist es hinreichend, die Menge

von metallischem Gold zu bestimmen, welche eine *unbestimmte* Menge des Barytsalzes aus einer Goldchloridauflösung niederschlägt, hierauf, nach Entfernung des metallischen Goldes, den Baryt durch Schwefelsäure niederzuschlagen und aus der Menge des schwefelsauren Baryts die des Baryts zu bestimmen. Auf diese Weise kann man überhaupt mit jedem unterphosphorigsauren Salz dann verfahren, wenn die Menge seiner Basis und die Menge von Sauerstoff, welche seine Säure zur Umwandlung in Phosphorsäure erfordert, mittelst einer und derselben Menge von Salz mit Genauigkeit bestimmt werden kann.

3. Dass die unterphosphorige Säure aus 1 Doppelatom Phosphor und 1 At. Sauerstoff bestehe, folgt ferner aus folgenden Thatsachen. a) Wenn ein unterphosphorigsaures Salz durch Salpetersäure oxydirt, die Flüssigkeit abgedampft und der Rückstand geglüht wird, so erhält man doppelphosphorsaures Salz. b) Wenn ein unterphosphorigsaures Salz in einer Retorte erhitzt wird, so entweicht Phosphorwasserstoffgas und es bleibt einfach-phosphorsaures Salz zurück. Auf 1 Atom Basis enthält aber das doppelphosphorsaure Salz 2 At. Phosphor und 5 At. Sauerstoff, das einfachsaure dagegen 1 At. Phosphor und $2\frac{1}{2}$ At. Sauerstoff. Hieraus folgt, dass die Hälfte des Phosphors der unterphosphorigen Säure in Phosphorwasserstoffgas, die andere Hälfte in Phosphorsäure verwandelt wurde. Da ein unterphosphorigsaures Salz durch Oxydation in doppelphosphorsaures Salz verwandelt wird, so enthält es selbst, wie letzteres, 2 At. Phosphor. Von diesen wird nun eines beim Erhitzen des Salzes in einer Retorte in Phosphorsäure verwandelt, was auf keine andere Weise geschehen kann, als dass es die ganze Sauerstoffmenge, welche mit den 2 Atomen Phosphor der unterphosphorigen Säure verbunden ist, sich aneignet, und noch ausserdem den Sauerstoff des Wassers aufnimmt, durch dessen Wasserstoff das andere Atom Phosphor in Phosphorwasserstoffgas verwandelt wird. Man muss daher, um die Sauerstoffmenge zu finden, welche 1 At. Phosphor aufnimmt, um

unterphosphorige Säure zu werden, von der Sauerstoffmenge, welche 1 At. Phosphor aufnimmt, um sich in Phosphorsäure zu verwandeln, die Sauerstoffmenge abzuziehen, welche der Wasserstoffmenge entspricht, die mit 1 At. Phosphor Phosphorwasserstoffgas bildet, und von dem Rückstand die Hälfte nehmen. Nun bildet 1 At. Phosphor mit $2\frac{1}{2}$ At. Sauerstoff Phosphorsäure; 1 At. Phosphor (wie wir später sehen werden) mit $1\frac{1}{2}$ At. Wasserstoff Phosphorwasserstoffgas; die Sauerstoffmenge aber, welche dieser Wasserstoffmenge entspricht, d. h. mit derselben Wasser bildet, beträgt gleichfalls $1\frac{1}{2}$ Atome. Zieht man diese von $2\frac{1}{2}$ At. Sauerstoff ab, so bleibt 1 At. Sauerstoff, und nimmt man nun davon die Hälfte, so findet man, dass 1 At. Phosphor mit $\frac{1}{2}$ At. Sauerstoff, oder also 1 Doppelatom Phosphor mit 1 At. Sauerstoff unterphosphorige Säure erzeugt.

Die Mengen von Sauerstoff, welche eine und dieselbe Menge von Phosphor aufnimmt, um unterphosphorige-, phosphorige- und Phosphorsäure zu bilden, verhalten sich = 1:3:5.

Sauerstoffverbindungen des Kohlenstoffs.

Kohlensäure. Das Sauerstoffgas ändert sein Volumen nicht, wenn es sich durch Aufnahme von Kohlenstoff in kohlensaures Gas verwandelt. Die Menge des Kohlenstoffs verhält sich daher zu der Menge des Sauerstoffs in der Kohlensäure, wie der Unterschied der specif. Schwere des kohlensauren Gases und des Sauerstoffgases zu der spec. Schwere des Sauerstoffgases. Da nun die specif. Schwere des kohlensauren Gases = 1.524, des Sauerstoffgases = 1.1026 ist, so bestehen 100 Th. Kohlensäure aus 27.65 Th. Kohlenstoff und 72.35 Th. Sauerstoff.

Kohlenoxydgas. 1 Maass Kohlenoxydgas bildet mit $\frac{1}{2}$ Maass Sauerstoffgas 1 Maass kohlensaures Gas. Da nun 1 Maass kohlensaures Gas 1 Maass Sauerstoffgas enthält, so

verhält sich das Gewicht des Kohlenstoffs zu dem des Sauerstoffs in dem Kohlenoxydgas, wie das Gewicht des Kohlenstoffs zu der Hälfte des Gewichts des Sauerstoffs in dem kohlensauren Gas; d. h. eine gewisse Menge von Kohlenstoff, die mit einer gewissen Menge von Sauerstoff Kohlensäure bildet, bildet mit der Hälfte dieser Sauerstoffmenge Kohlenoxydgas.

Oxalsäure. Die verwitterte Oxalsäure zerfällt in Berührung mit rauchender Schwefelsäure in Wasser und in gleiche Maasse Kohlenoxyd- und kohlensaures Gas. Wasserfreie Oxalsäure (die nur in Verbindung mit Basen bestehen kann) würde daher bei ihrer Zersetzung gleiche Maasse Kohlenoxyd- und kohlensaures Gas liefern. Diese Thatsache reicht zur Bestimmung der Zusammensetzung der Oxalsäure hin. — Uebrigens lässt sich die Zusammensetzung nicht blos der Oxalsäure, sondern überhaupt aller festen Sauerstoffverbindungen des Kohlenstoffs, wie der Honigsteinsäure und Krokonsäure, auf die Weise finden, dass man die Menge der Kohlensäure bestimmt, welche ein gegebenes Gewicht der wasserfreien Verbindung zu erzeugen vermag. Wie dieses geschehen könne, wird später gezeigt werden, wenn von der Bestimmung der Zusammensetzung der organischen Verbindungen die Rede seyn wird. — Früher hätte man die wasserfreie Oxalsäure wegen ihrer Aehnlichkeit mit organischen Säuren, wie z. B. mit Weinsäure, und weil sie aus der Zersetzung organischer Verbindungen hervorgeht, für eine organische, d. h. aus Kohlenstoff, Sauerstoff und Wasserstoff bestehende Säure gehalten. Berzelius zeigte dann, dass ihr Wasserstoffgehalt jedenfalls höchst gering seyn müsse, und Pellétier bewies die gänzliche Abwesenheit desselben.

Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs.

Stickoxydulgas. Dass 1 Maass Stickoxydulgas aus 1 Maass Stickgas und $\frac{1}{2}$ Maass Sauerstoffgas bestehe, wird 1) dadurch erwiesen, dass 1 Maass Stickoxydulgas durch Glü-

Stickoxydgas sich mit 1 M. Sauerstoffgas verbinden, wenn die Gase vollkommen trocken sind, theils noch bestimmter aus der Analyse der tropfbar-flüssigen (wasserfreien) salpetrigen Säure, indem, wenn die Dämpfe einer bestimmten Menge dieser Säure durch glühendes Eisen oder Kupfer geleitet werden, wobei sie in Stickgas und Sauerstoff zerfällt, der sich mit dem Metall verbindet, die Gewichtszunahme des Metalls diesem Verhältniss entspricht.

Salpetersäure. Dass die Salpetersäure aus salpetriger Säure und Sauerstoff besteht, erhellt aus der Zersetzung des salpetersauren Bleioxyds, welches in höherer Temperatur in Bleioxyd, salpetrige Säure und Sauerstoffgas zerfällt.

Man würde jedoch mittelst dieses Verhältnisses die Zusammensetzung der Salpetersäure nicht genau bestimmen können, da immer etwas salpetrigsaurer Dampf durch das Sauerstoffgas fortgeführt wird. — Aus dem Volumen von Stickoxydgas, welches eine gegebene Menge von einem Metall, z. B. von Kupfer, mit Salpetersäure entwickelt, könnte ebenfalls die Zusammensetzung der Salpetersäure bestimmt werden, da man weiss, wie viel Sauerstoff diese Menge von Kupfer aufnimmt, um sich in Kupferoxyd zu verwandeln, und dass diese Sauerstoffmenge mit dem entwickelten Stickoxydgas zu Salpetersäure verbunden war. Der genauen Ausführung dieser Methode stellen sich jedoch verschiedene Schwierigkeiten in den Weg. — Am sichersten wird die Zusammensetzung der Salpetersäure mittelst der Synthese dieser Säure aus Stickoxydgas und Sauerstoffgas erwiesen. Wenn man eine graduirte, mit Wasser gefüllte gläserne Röhre, die höchstens 4 Linien im Durchmesser haben darf, 133 Maasse Stickoxydgas und 150 Maasse Sauerstoffgas nach einander hineinbringt, und, ohne die Röhre zu bewegen, einige Minuten wartet, so erfolgt eine Absorption von ungefähr 232 Maassen, und es bleiben 50 Maasse Sauerstoffgas zurück. 133 Maasse Stickoxydgas haben sich mithin mit 100 Maassen

Sauerstoffgas verbunden, d. h. $66\frac{1}{2}$ Maasse Stickgas mit $166\frac{1}{2}$ Maassen Sauerstoffgas, oder 1 Maass des ersteren mit $2\frac{1}{2}$ Maassen des letzteren. — Dass bei diesem Versuch wirklich reine Salpetersäure und nicht etwa auch salpetrige Säure gebildet wird, erhellt nach Gaylussac daraus, dass die entstandene saure Flüssigkeit rothes schwefelsaures Manganoxyd nicht entfärbt, was durch die geringste Menge von salpetriger Säure dadurch geschieht, dass diese auf Kosten eines Theils Sauerstoff des Manganoxyds zu Salpetersäure oxydirt wird, wobei farbloses schwefelsaures Manganoxydul entsteht. Salpetrige Säure bildet sich bei dem erwähnten Versuch namentlich dann, wenn bei gleichbleibender Menge des Sauerstoffgases die des Stickoxydgases vergrößert wird.

Sauerstoffverbindungen des Siliciums.

Man kennt nur eine einzige, die Kieselsäure. Nach Berzelius bestimmt man die Zusammensetzung dieser Säure auf die Weise, dass man untersucht, wie viel Kieselsäure aus einer bekannten Menge von Silicium durch Oxydation erzeugt wird. Eine gewogene Menge im luftleeren Raume getrocknetes Silicium wird mit kohlsaurem Natron abgebrannt, wobei das Silicium auf Kosten des Sauerstoffs der Kohlensäure zu Kieselsäure oxydirt wird, indess Kohlenoxydgas entweicht und Kohle sich ausscheidet. Die Masse wird mit Salzsäure übersättigt, die Flüssigkeit zur Trockne abgedampft und der Rückstand stark erhitzt; beim Uebergießen desselben mit Wasser bleibt durch Kohle grau gefärbte Kieselsäure zurück, die gehörig ausgewaschen und dann geglüht wird, wodurch sie schneeweiss wird. Werden die Auflösung und das Waschwasser noch einmal abgedampft und die Salzmasse geglüht, so bleibt beim Wiederauflösen in Wasser noch eine kleine Menge Kieselsäure zurück. So fand Berzelius, dass die Kieselsäure 51.28 bis 51.92 proc. Sauerstoff enthält. — Schon viel früher, noch ehe man das Silicium in isolirtem Zustand kannte, hatte Berzelius die

Zusammensetzung der Kieselsäure auf einem mehr indirecten Wege erforscht und Resultate erhalten, welche mit den späteren ziemlich gut übereinstimmen. Wenn nemlich Kieselsäure mit Metallen (z. B. Eisen, Kupfer, Silber) und mit Kohle ge- glüht wird, so bewirkt die Kohle, welche für sich allein nicht vermag, den Sauerstoff der Kieselsäure zu entziehen, die Zer- setzung dieser Säure, sofern das Metall, durch seine Nei- gung, sich mit dem brennbaren Radical der Kieselsäure (Si- licium) zu verbinden, die Zersetzung dieser Säure unterstützt. Bei Anwendung von Eisen z. B. wird dann eine Verbindung von metallischem Ansehen erhalten, welche bei der Zersetzung durch Säuren, Kohle, Eisenoxyd und Kieselsäure liefert. Be- rechnet man (aus der bekannten Zusammensetzung des Eisen- oxyds) die Menge von metallischem Eisen, welche der gefun- denen Menge von Eisenoxyd entspricht, und berücksichtigt zu- gleich die Menge der Kohle, so findet man, dass die Summe der Gewichte des Eisens, der Kohle und der Kieselsäure bedeu- tend mehr beträgt, als das Gewicht der metallischen Verbin- dung, aus welcher diese Körper als Bestandtheile erhalten wurden. Dieser Gewichtsüberschuss kann mithin bloß davon herrühren, dass jene Verbindung nicht Kieselsäure, sondern Si- licium enthielt, d. h. der Gewichtsüberschuss ist *Sauerstoff*, den das Silicium, bei der Zersetzung jener Verbindung von metallischem Ansehen durch Säuren, aus dem Wasser der Säure oder aus der Säure selbst aufgenommen hat, um damit wieder Kieselsäure zu erzeugen. Mittelst solcher Versuche hatte Berzelius den Sauerstoffgehalt der Kieselsäure zu 50 proc. bestimmt.

Sauerstoffverbindungen des Bors.

Auch von dem Bor ist nur eine einzige Oxydations- stufe, die Borsäure, bekannt. Die Bestimmung der Zusam- mensetzung dieser Säure gehört wohl zu den schwierigsten Aufgaben dieser Art. Davy bediente sich hierzu folgender Methoden. 1) Er untersuchte, wie viel Bor eine gegebene Menge von Kalium aus wasserfreiem Borax (borsaurem Natron) frei mache. — Da sich das Kalium auf Kosten des Sauerstoffs der Borsäure oxydirt, welche sich ihrerseits in

Bor verwandelt, so bildet die Sauerstoffmenge, welche erfordert wird, um die gegebene Menge von Kalium in Kali zu verwandeln, und welche mithin gegeben ist, sofern die Zusammensetzung des Kalis als bekannt vorausgesetzt wird, mit der gefundenen Menge von Bor Borsäure. 2) Er bestimmte die Menge von Sauerstoffgas, welche eine bekannte Menge von Bor, die in diesem Gas verbrannt wird, absorbiert. — Beide Methoden zeigen in der Ausführung grosse Schwierigkeiten; erstere, sofern eine geringe Menge von Wasser das Resultat fehlerhaft machen kann, indem ein Theil des Kaliums durch dieses oxydirt würde, und sofern sich die Menge des ausgeschiedenen Bors nicht mit hinreichender Genauigkeit bestimmen lässt; letztere, sofern die durch das Verbrennen des Bors erzeugte Borsäure das noch nicht verbrannte Bor umgibt, dadurch das vollkommene Verbrennen desselben verhindert und ein wiederholtes Auswaschen des Rückstandes, um die Borsäure zu lösen und das noch nicht verbrannte Bor zu isoliren, nothwendig macht. Demungeachtet erhielt Davy viel richtigere Resultate, als Gaylussac und Thénard, indem er fand, dass die Borsäure 64 bis 67 proc. Sauerstoff enthalte.

Auch Berzelius suchte die Zusammensetzung der Borsäure synthetisch zu bestimmen, indem er eine gewogene Menge von Bor in einem Strom von Sauerstoffgas zu Borsäure verbrannte und letztere wog, wobei eine Portion der Verbrennung entgangenes Bor in Rechnung genommen wurde. Er fand auf diese Weise, dass die Borsäure 61.5 proc. Sauerstoff enthalte; da jedoch etwas Wasser und Kohlensäure (von einem Wasserstoff- und Kohlegehalt des Bors herrührend) gebildet wurde, so musste der Sauerstoffgehalt dieser Säure in der That noch grösser seyn. Da sich auf diese Weise die Zusammensetzung der Borsäure nicht mit Schärfe bestimmen liess, jedoch so viel erhellte, dass die Borsäure mehr als 61 proc. Sauerstoff enthalten müsse, so

suchte Berzelius die Zusammensetzung dieser Säure indirect auf folgende Weise zu bestimmen. Da die Borsäure mehr als 61 proc. Sauerstoff enthalten muss, so würde, wenn der Borax, welcher 16.38 proc. Natron auf 36.52 proc. Borsäure enthält, eine Verbindung von 1 At. Borsäure und 1 At. Natron ist, und 1 At. Borsäure 6 At. Sauerstoff enthielte, der procentische Sauerstoffgehalt dieser Säure 68.81 seyn. In der That, wenn man diesen Sauerstoffgehalt in der Borsäure voraussetzt, und zugleich annimmt, dass in dem Fluorborkalium das Bor mit 3 mal so viel Fluor verbunden sey, als das Kalium, so bleibt, wenn Borsäure und Kali in denjenigen relativen Mengen, welche diesen Voraussetzungen entsprechen, zusammengemischt und hierauf durch Zusatz von überschüssiger Fluorwasserstoffsäure in Fluorborkalium wirklich verwandelt werden, weder ein Ueberschuss von Borsäure noch ein Ueberschuss von Kali, nach Abscheidung des Fluorborkaliums, in der Auflösung zurück. — Aus der Voraussetzung, dass in dem Fluorborkalium das Bor mit 3 mal so viel Fluor verbunden sey als das Kalium, folgt (da man das Fluorborkalium als eine Verbindung von fluorwasserstoffsaurer Borsäure mit fluorwasserstoffsauerm Kali betrachten kann), dass die Borsäure dreimal so viel Sauerstoff enthalten muss als das Kali. Da nun das Kali 1 Atom Sauerstoff enthält, die Borsäure aber, der Voraussetzung zufolge, 6, so muss $\frac{1}{6}$ At. Borsäure mit 1 At. Kali zusammengemischt werden. Berzelius setzte nun $\frac{1}{6}$ Atom krystallisirte Borsäure (entsprechend einem halben Atom wasserfreier Säure) zu einem Atom doppeltkohlensaurem Kali (entsprechend einem Atom wasserfreiem Kali), fügte einen Ueberschuss von Fluorwasserstoffsäure zu, und fand dann wirklich, dass in der so erhaltenen Flüssigkeit weder ein Ueberschuss von Kali noch ein Ueberschuss von Borsäure nachgewiesen werden kann, sondern dass sie bis auf den letzten Tropfen zu Fluorborkalium anschießt. Wird nemlich die Flüssigkeit, welche dieses schwerlösliche Doppelsalz in Auflösung enthält, bis auf einen geringen flüssigen Rückstand eingedampft, so bringt in der von dem ausgeschiedenen Doppelsalz abfiltrir-

ten Flüssigkeit weder Borsäure noch Kali eine Trübung hervor, zum Beweis, dass sie weder freies Kali noch freie Borsäure enthalten kann. — Da nach den Versuchen von Davy die Borsäure 64 bis 67 proc. Sauerstoff enthält, nach denen von Berzelius aber jedenfalls mehr als 61 proc., so dient dieser indirecte Beweis zur Bestätigung der Voraussetzung, dass diese Säure 6 At. Sauerstoff auf 1 At. Bor, mithin in 100 Th. 68.81 Th. Sauerstoff enthalte. — Sofern nach dieser Voraussetzung eine sehr grosse Anzahl von Sauerstoffatomen mit 1 At. Bor verbunden seyn würde, hatte Berzelius schon früher der einfacheren Voraussetzung den Vorzug gegeben, dass 1 At. Borsäure aus 6 At. Sauerstoff und 2 At. Bor bestehe, so dass also nur 3 Atome Sauerstoff mit 1 At. Bor verbunden seyn würden (vgl. S. 524.). Später fand er, dass es auch eine Reihe von borsäuren Salzen gibt, in welchen der Sauerstoff der Säure das Dreifache von dem der Basis ist, und dass man z. B. ein so zusammengesetztes borsäures Natron erhält, wenn man 1 At. Borax mit 1 At. wasserfreiem kohlenäurem Natron zusammenschmilzt, wobei die Kohlensäure ausgetrieben wird. Betrachtet man daher diese Salze als neutrale, so besteht 1 At. Borsäure aus 1 At. Bor und 3 At. Sauerstoff, und der Borax ist *doppeltborsäures* Natron; dadurch wird jedoch an obigen Schlüssen, betreffend die Zusammensetzung der Borsäure, nichts geändert, nur wird dann das Atom des Bors und der Borsäure halb so gross, als wenn man in dieser Säure 1 At. Bor mit 6 Atomen Sauerstoff verbunden annimmt, auch besteht dann das Fluorborkalium aus 1 At. Fluorkalium und 1 At. Fluorbor, während dieses Doppelsalz aus 2 At. Fluorkalium und 1 At. Fluorbor besteht, wenn man in 1 At. Borsäure 1 At. Bor und 6 At. Sauerstoff annimmt.

β. Sauerstoffverbindungen der metallischen Elemente.

α) Salzbasen.

Die Zusammensetzung aller derjenigen Salzbasen, welche sich leicht mittelst Oxydation der Metalle entweder durch den Sauerstoff der Luft oder der Salpetersäure darstellen lassen, kann direct auf die Weise bestimmt werden,

den, dass man eine gewogene Menge des Metalls oxydirt und das gebildete Oxyd wägt.

Diese Methode, welche sich durch ihre Einfachheit vor allen andern empfiehlt, ist für die Bestimmung der Zusammensetzung der metallischen Salzbasen und der Sauerstoffverbindungen der Metalle überhaupt ziemlich häufig anwendbar, sofern die Metalle und die Sauerstoffverbindungen der Metalle in der Regel fix sind, und letztere, wenn sie auch unter dem Einfluss einer wässerigen Flüssigkeit, namentlich einer wässerigen Säure sich gebildet und Wasser mit sich verbunden haben, dieses Wasser gewöhnlich in höherer Temperatur wieder fahren lassen. Die nicht-metallischen Elemente sind dem grösseren Theil nach entweder gasförmig, oder leicht verflüchtbar, und ebenso sind die meisten ihrer Sauerstoffverbindungen theils gasförmig, theils leicht verflüchtbar, theils lassen sie sich vom Wasser, das sie aufgenommen haben, durch blosse Hitze nicht befreien. Aus diesen und andern von selbst einleuchtenden Gründen kann von dieser Methode für die Bestimmung der Zusammensetzung der Sauerstoffverbindungen nicht-metallischer Elemente kaum eine Anwendung gemacht werden, und sie fand blos bei der Kieselsäure, und auch da nicht einmal in ihrer einfachsten Form, eine Anwendung.

Ich habe bereits S. 1867. 1874. angeführt, wie die Zusammensetzung des Bleioxyds bestimmt werden kann, und auf gleiche Weise kann man im Allgemeinen die Zusammensetzung aller derjenigen Salzbasen bestimmen, welche durch höhere Temperatur nicht verflüchtigt oder zersetzt werden, und deren Metalle ohne besondere Schwierigkeit rein erhalten werden können; namentlich lässt sich auf diese Weise, d. h. mittelst Oxydation durch Salpetersäure, die Zusammensetzung des Wismuth-, Zink-, Kadmium-, Zinn-, Blei-, Eisen-, Kupfer-Oxyds bestimmen. Einige der genannten Metalle bilden mit Sauerstoff zwei verschiedene Salzbasen, so das Zinn, Eisen, Kupfer; mittelst der erwähnten Methode werden aber diejenigen Salzbasen gebildet, welche die grössere Sauerstoffmenge enthalten, und es kann daher auf diese Wei-

se die Zusammensetzung des Zinnoxyds, Eisenoxyds, Kupferoxyds, nicht aber die des Zinnoxyduls, Eisenoxyduls, Kupferoxyduls bestimmt werden.

Die Zusammensetzung derjenigen *Alkalien*, deren Metalle sich leicht darstellen lassen, namentlich des Kalis und Natrons, liesse sich ebenfalls durch Verbrennen einer gewogenen Menge des Metalls an der Luft, und Wägen des gebildeten Oxyds bestimmen; diese Methode würde jedoch aus mehreren Gründen kein genaues Resultat geben können. Fürs erste ist es sehr schwierig, diese so leicht oxydirbaren Metalle genau zu wägen, fürs zweite verbrennen diese Metalle zunächst nicht zu Oxyd, sondern zu Superoxyd, das erst in der Weissglühhitze, wobei ein Theil sich verflüchtigen kann, unter Entwicklung von Sauerstoffgas, in Oxyd sich verwandelt; überdiess lassen sich auch die gebildeten Oxyde nicht leicht mit Genauigkeit wägen, da sie begierig Wasser anziehen, welches durch Erhitzen sich nicht wieder austreiben lässt.

Auch die Zusammensetzung der *Erden* würde sich durch die eben angeführte Methode bestimmen lassen, sofern die in denselben enthaltenen Metalle grösstentheils isolirt dargestellt und wieder zu Erde verbrannt werden können. — Die Zusammensetzung der *alkalischen Erden*, deren Metalle bis jetzt noch nicht gehörig isolirt werden konnten, lässt sich durch die angeführte Methode nicht bestimmen.

Eine zweite directe Methode, die Zusammensetzung der Metalloxyde zu bestimmen, ist die, zu untersuchen, wie viel Metall aus einer bekannten Menge von Metalloxyd erhalten wird. Die meisten Metalloxyde bedürfen zu dieser Reduction eines brennbaren Körpers, der sich mit ihrem Sauerstoff verbindet und das Metall isolirt, und unter den brennbaren Körpern gibt der Wasserstoff die reinsten Resultate. Man reducirt daher eine gewogene Menge des Metalloxyds durch Wasserstoffgas auf die S. 307. angegebene

Weise, und bestimmt den — in Sauerstoff bestehenden — Gewichtsverlust. Diese Methode lässt sich jedoch nicht bei allen Metalloxyden anwenden, da nicht alle durch Wasserstoff reducirt werden (vergl. S. 308.), sie gibt aber in den Fällen, wo sie anwendbar ist, ein scharfes Resultat; so lässt sich z. B. die Zusammensetzung des Kupferoxyds mittelst derselben sehr genau bestimmen. — Die Reduction der Metalloxyde mittelst Kohle ist zwar allgemeiner anwendbar, gibt aber aus den S. 310. angeführten Gründen keine so genaue Resultate.

Ausser diesen directen Methoden, die Zusammensetzung der metallischen Salzbasen, sey es nun mittelst Synthese oder Analyse zu bestimmen, welche Methoden bei weitem nicht in allen Fällen anwendbar sind, gibt es noch mehrere andere indirecte Methoden, die zum Theil viel genauere Resultate liefern, und deren man sich namentlich da bedienen wird, wo die directen Methoden nicht anwendbar sind.

1) Am Allgemeinsten anwendbar ist die Methode, nach welcher man die Zusammensetzung der der Salzbasis proportionalen Chlorverbindung, d. i. derjenigen Chlorverbindung, welche durch Wasser in Salzsäure und Salzbasis zersetzt wird, bestimmt, womit dann (vergl. S. 1866.) die Zusammensetzung der Salzbasis gegeben ist. So lässt sich namentlich die Zusammensetzung des Kalis und Natrons mit grosser Schärfe aus der des Chlorkaliums und Chlornatriums bestimmen; die Zusammensetzung des Baryts, Strontians und Kalks, welche auf directem Wege bis jetzt noch nicht bestimmt worden ist, lässt sich durch dieselbe Methode sehr leicht und genau bestimmen. Ebenso lässt sich die Zusammensetzung der Erden, so wie die der Oxyde der edlen Metalle sehr gut aus der der entsprechenden Chlormetalle ableiten. Lässt sich ein solches Chlormetall leicht wasserfrei darstellen und wägen, so genügt es, die Menge des in einer bekannten Menge des Chlormetalls enthaltenen Chlors zu bestimmen; kann aber das Chlormetall in was-

serfreiem Zustand, weil es leicht zerfließt, nicht gut mit Genauigkeit gewogen werden, oder ist man durchaus genöthigt, dasselbe, um seine Zusammensetzung zu bestimmen, in wässriger Lösung anzuwenden, so verfährt man auf folgende Weise. a) Lässt sich das *Metalloxyd*, nicht aber das entsprechende Chlormetall, genau wägen, so verwandelt man eine gewogene Menge des Oxyds in neutrales salzsaures Metalloxyd (Chlormetall), und bestimmt die Menge des Chlors in diesem letzteren durch salpetersaures Silberoxyd. Aus der Menge des Chlors findet man die Menge von Wasserstoff, welche damit Salzsäure bildet; die Sauerstoffmenge aber, welche mit der so gefundenen Wasserstoffmenge Wasser erzeugt und welche mithin ebenfalls gefunden werden kann, stellt den Sauerstoffgehalt der bekannten Menge des Metalloxyds dar. b) Lässt sich das Metalloxyd nicht genau wägen, oder nicht wohl in das ihm proportionale Chlormetall ohne Verlust verwandeln, sondern kann man bloß eine unbestimmte, in wässriger Lösung sich befindende Menge des dem Metalloxyd proportionalen Chlormetalls untersuchen, so muss man nicht bloß die Menge des Chlors, sondern auch die Menge des damit verbundenen Metalls oder des durch Oxydation aus letzterem erzeugten Metalloxyds bestimmen. — Das Chlorkalium z. B. kann leicht in wasserfreiem Zustand gewogen werden, man darf es zu diesem Ende bloß schmelzen und wägen, hierauf in Wasser lösen und durch salpetersaures Silberoxyd das Chlor als Chlorsilber niederschlagen, aus dessen Menge man die des Chlors in der bekannten Menge von Chlorkalium, mithin die des Kaliums findet u. s. f. — Das Nickeloxyd, nicht aber das ihm proportionale, zerfließliche Chlornickel, kann mit Genauigkeit gewogen werden. Verwandelt man nun eine gewogene Menge Nickeloxyd mittelst Salzsäure in neutrales salzsaures Nickeloxyd (Chlornickel) und bestimmt die Menge des Chlors in letzterem, so findet man daraus die Zusammensetzung des Nickeloxys. — Dasjenige Chlorgold endlich, welches durch Wasser in Salzsäure

und das gewöhnliche Goldoxyd zerfällt, würde in wasserfreier Form nicht gut gewogen werden können, theils weil es an der Luft zerfliesst, theils weil es in der Hitze Chlorgas entwickelt. Man kann es aber leicht in wässriger Form rein erhalten, wenn man ein weniger Chlor enthaltendes Chlorgold mit Wasser kocht, wobei dieses Chlorgold in die erstere Chlorverbindung, die sich im Wasser löst, und in metallisches Gold zerfällt. Will man nun die Zusammensetzung des Goldoxyds aus der Zusammensetzung des im Wasser gelösten Chlorgolds bestimmen, so ist es klar, dass man in diesem Fall sowohl die Menge des Chlors als die des Goldes oder des Goldoxydes bestimmen muss. Dieses kann auf die Weise geschehen, dass man die Auflösung mit überschüssigem reinem kohlensaurem Natron versetzt, abdampft und den Rückstand glüht; beim Wiederauflösen in Wasser bleibt metallisches Gold zurück, welches gewogen wird. Die Flüssigkeit selbst wird mit Salpetersäure übersättigt und hierauf die Menge des Chlors durch salpetersaures Silberoxyd bestimmt. — Es ist klar, dass wenn man auch das Goldoxyd mit aller Schärfe wägen könnte, man doch nicht seine Zusammensetzung wie die des Nickeloxys bestimmen könnte, weil man es nicht unmittelbar in die ihm proportionale Chlorverbindung verwandeln könnte, sofern man letztere bloß durch Zersetzung einer andern Chlorverbindung rein erhält.

Die angeführte Methode ist in der That für die Bestimmung aller Sauerstoffverbindungen anwendbar, welchen proportionale Chlorverbindungen entsprechen, also nicht bloß für die Bestimmung der Zusammensetzung der metallischen Salzbasen, sondern auch sehr vieler metallischer Säuren, da es z. B. ein Chlorchrom, ein Chlormolybdän u. s. f. gibt, die durch Wasser in Salzsäure und Chromsäure oder Molybdänsäure zersetzt werden. Die Methode ist auch im Allgemeinen einer grossen Genauigkeit fähig, sofern sich die Menge des Chlors mit grosser Schärfe bestimmen lässt. — Uebrigens glaube ich hier nicht alle einzelne Fälle aufzählen zu müssen, wo sich von dieser oder einer andern Methode ein genaueres Resultat erwarten lässt; denn Jeder, der

mit den chemischen Verhältnissen der Körper bekannt ist, wird dieses leicht selbst finden.

Anstatt der Chlorverbindungen kann man sich, wenigstens in sehr vielen Fällen, zu dem gleichen Zwecke der Brom-, Jod-, Fluor-, Schwefel-Verbindungen u. s. f. bedienen, wird jedoch aus leicht begreiflichen Gründen im Allgemeinen den Chlorverbindungen den Vorzug geben. In manchen Fällen wird man sich in der That mit Vortheil der Schwefelverbindungen bedienen, weil die Zusammensetzung mehrerer, den Oxyden proportionaler, Schwefelmetalle leicht mit Genauigkeit bestimmt werden kann. Dieses ist z. B. mit dem dem Eisenoxydul proportionalen Schwefeleisen der Fall, aus dessen Zusammensetzung man die des Eisenoxyduls findet, indem es durch die Elemente des Wassers in Schwefelwasserstoff und Eisenoxydul zersetzt wird.

2) Es ist bekannt, dass die Menge des Sauerstoffs der Säuren ein gewisses Multiplum von der Menge des Sauerstoffs der Basen ist, mit welchen die Säuren Salze von einer bestimmten Sättigungsstufe bilden, dass z. B. in den neutralen schwefelsauren Salzen die Sauerstoffmenge der Säure das Dreifache, in den neutralen salpetersauren und chlorsauren Salzen das Fünffache von der Sauerstoffmenge der Basis beträgt. Kennt man daher die relative Menge von Säure und von Basis in einem solchen Salz, so ist damit die Zusammensetzung der Basis gegeben. Die neutralen schwefelsauren Salze namentlich, in welchen sich die relative Menge der Säure und Basis mit so grosser Genauigkeit bestimmen lässt, hat man dazu benützt, die Zusammensetzung mehrerer Salzbasen mit der gehörigen Schärfe zu bestimmen. — Die Existenz des Gesetzes, dass in den neutralen schwefelsauren Salzen der Sauerstoff der Säure das Dreifache von dem der Basis ist, konnte zwar erst aus der bekannten Zusammensetzung der Basen erschlossen werden, und es könnte demnach scheinen, als würde ein Zirkel in den Schließ-

sen gemacht, wenn man aus diesem Gesetz die Zusammensetzung der Basen ableiten will, was jedoch nicht der Fall ist. Man kann nemlich die Zusammensetzung aller Basen auf andere Weise, z. B. mittelst Oxydation des Metalls, oder aus der Chlorverbindung desselben u. s. f. bestimmen, und aus solchen Bestimmungen hat man die Existenz jenes Gesetzes erkannt; wohl aber gibt es Basen, deren Zusammensetzung auf solche Weise nicht mit der erforderlichen Schärfe bestimmt werden kann. Da nun dieses Gesetz für sehr viele Basen entschieden *in aller Schärfe* gültig ist, so darf man sich desselben ohne Anstand bedienen, um die Bestimmung der Zusammensetzung gewisser Basen, die auf andere Weise nicht mit der nöthigen Schärfe gemacht werden kann, zu *rectificiren*. — So hat man aus der Zusammensetzung der neutralen schwefelsauren Erden die der Erden, aus der Zusammensetzung des neutralen schwefelsauren Eisenoxyduls die des Eisenoxyduls bestimmt. — Die Zusammensetzung des Eisenoxyduls würde man direct nicht bestimmen können, sofern sich das Eisenoxydul nicht isolirt, sondern nur in Verbindung mit Säuren darstellen lässt, jedoch würde sie sich auf indirecte Weise bestimmen, z. B. aus der Zusammensetzung des dem Eisenoxydul entsprechenden Chloreisens ableiten lassen, indem man die Menge des Chlors und die Menge des Eisenoxyds und aus letzterer die Menge des metallischen Eisens bestimmte, welche eine unbestimmte Menge dieses in Wasser gelösten Chloreisens liefert u. s. f.

3) Gewisse Metalle schlagen andere Metalle aus deren Auflösungen metallisch nieder, indem sie sich mit dem Sauerstoff oder Chlor u. s. f. derselben verbinden, und an der Stelle des niedergeschlagenen Metalls in die Auflösung treten. Wird daher das niedergeschlagene Metall gewogen und zugleich das Gewicht des niederschlagenden Metalls bestimmt, so erfährt man die Zusammensetzung des Oxyds des gefällten Metalls, wenn man die Zusammensetzung des Oxyds oder der Chlorverbindung kennt, welche das fallende Metall mit Sauerstoff oder mit Chlor bildet. — Mittelst dieser Methode lassen sich namentlich die Salzbasen

einiger edlen Metalle, z. B. des Goldes und Platins, mit Genauigkeit bestimmen. — 14.29 Th. Quecksilber schlagen aus salzsaurer Goldauflösung nach Berzelius 9.355 Th. metallisches Gold nieder, indem sich das Quecksilber mit dem Sauerstoff des Goldoxyds zu Quecksilberoxyd verbindet und als salzsaures Quecksilberoxyd gelöst bleibt. Nun nehmen 14.29 Th. Quecksilber 1.1286 Th. Sauerstoff auf, um Quecksilberoxyd zu bilden, mithin bilden auch 9.355 Th. Gold mit 1.1286 Th. Sauerstoff Goldoxyd, d. h. das Goldoxyd enthält 10.76 proc. Sauerstoff.

4) Sehr viele Metalloxyde werden durch Erhitzen mit Schwefel, unter Entwicklung von schwefligsaurem Gas, in reine Schwefelmetalle verwandelt (vergl. S. 328.). Man kann daher die Zusammensetzung solcher Metalloxyde auf die Weise bestimmen, dass man eine gewogene Menge derselben mit überschüssigem Schwefel in einem gewogenen Apparat erhitzt, der so beschaffen ist, dass nur das gebildete schweflige Gas, nicht aber der überschüssige Schwefel aus dem Apparat entweichen kann. Der Gewichtsverlust des Apparats besteht in schwefliger Säure, deren bekannter Sauerstoffgehalt dem Metalloxyd angehört hatte.

5) Die Zusammensetzung einer Salzbasis lässt sich in einzelnen Fällen auch auf die Weise bestimmen, dass man untersucht, wie viel Metall die höher oxydirte Salzbasis desselben Metalls noch aufnehmen muss, um jene Salzbasis zu erzeugen. — Die Zusammensetzung des Kupferoxyduls z. B. hat man auf die Weise bestimmt, dass man untersuchte, wie viel metallisches Kupfer eine Kupferoxydsalzauflösung von bekanntem Kupferoxydgehalt aufnimmt, um in Kupferoxydulsalz verwandelt zu werden. Eine gewogene Menge von Kupferoxyd wird mit einer ebenfalls gewogenen Menge von (überschüssigem) metallischem Kupfer und mit überschüssiger concentrirter Salzsäure in einer verschlossenen Flasche während einiger Tage, unter häufi-

gem Umschütteln digerirt. Die Anfangs von salzsaurem Kupferoxyd smaragdgrün gefärbte Flüssigkeit wird zuletzt, wenn alles salzsaure Kupferoxyd in salzsaures Kupferoxydul verwandelt ist, ganz farblos. Man wägt dann das nicht gelöste metallische Kupfer, nachdem man es zuvor gehörig ausgewaschen, und, damit es sich nicht oxydire, schnell getrocknet hatte. Auf diese Weise erfährt man also, wie viel eine gegebene Menge von Kupferoxyd, dessen Zusammensetzung bekannt ist, metallisches Kupfer aufnimmt, um Kupferoxydul zu werden. — Die Ausführbarkeit dieser Methode beruht darauf, dass die Salzsäure das metallische Kupfer nicht angreift; doch ist dieses nicht absolut richtig, denn man findet, dass die concentrirte Salzsäure eine kleine Menge von Wasserstoffgas in Berührung mit metallischen Kupfer entwickelt. — Uebrigens lässt sich die Zusammensetzung des Kupferoxyduls auch aus dem dem Kupferoxydul proportionalen Chlorkupfer bestimmen.

β') *Metallische Säuren.*

Die Zusammensetzung der metallischen Säuren kann im Allgemeinen mittelst derselben Methoden bestimmt werden, wie die der Salzbasen; z. B. durch die Gewichtszunahme, welche das Metall bei seiner Verwandlung in Säure, oder durch den Gewichtsverlust, welchen die Säure bei ihrer Reduction zu Metall oder zu einem Oxyd von bekannter Zusammensetzung durch Wasserstoffgas erleidet; durch die Bestimmung der Zusammensetzung der der Säure proportionalen Chlorverbindung; durch den Gewichtsverlust, den die Säure bei ihrer Behandlung mit Schwefel erleidet, sofern sie dabei unter Entwicklung von schwefliger Säure in Schwefelmetall verwandelt wird; durch die Menge von Säure, welche ein bekanntes Gewicht einer Schwefelverbindung desselben Metalls von *bekannter* Zusammensetzung gibt; durch die Menge von Säure, welche ein bekanntes Gewicht

einer Schwefelverbindung desselben Metalls von *unbekannter* Zusammensetzung, von der man aber weiss, dass sie der Metallsäure proportional zusammengesetzt ist, liefert; durch die Bestimmung der Menge von Oxyd oder Superoxyd von bekannter Zusammensetzung, die eine bekannte Menge von Säure; oder von Oxyd oder Superoxyd und Sauerstoffgas, die eine beliebige Menge von Säure bei ihrer Zersetzung liefert. Können die durch Oxydation einer gegebenen Menge von Metall erzeugten Säuren in isolirtem Zustand nicht wasserfrei dargestellt werden, so verbindet man sie mit einer bestimmten Menge einer Basis, mit welcher die Säure ein wasserfreies Salz bildet, um aus der Gewichtszunahme dieser Basis die Menge der wasserfreien Säure zu finden, welche eine bekannte Menge des Metalls liefert. — Die Wahl der für die Bestimmung der Zusammensetzung einer jeden einzelnen Säure anzuwendenden Methode wird von den besonderen chemischen Verhältnissen des Metalls der Säure abhängen.

Antimonige Säure, Antimonsäure und Arseniksäure.

Wenn man metallisches Antimon mit Salpetersäure behandelt, abdampft und den Rückstand *stark* glüht, so erhält man reine antimonige Säure. Wird metallisches Antimon mit Salpetersalzsäure behandelt, abgedampft und der Rückstand *mässig* erhitzt, so erhält man Antimonsäure. Die Gewichtszunahme, welche das Antimon bei seiner Verwandlung in antimonige- oder Antimonsäure erleidet, ist Sauerstoff. — Wenn man eine gewogene Menge metallisches Arsenik durch Salpetersalzsäure in Arseniksäure verwandelt, diese mit einer bekannten Menge von Bleioxyd digerirt, abdampft und glüht, so stellt die Gewichtszunahme des Bleioxyds die Menge *wasserfreier* Arseniksäure dar, welche eine gegebene Menge von metallischem Arsenik geliefert hat. Hieraus ergibt sich also die Zusammensetzung der Arseniksäure.

Vanadinsäure. Wenn man eine gewogene Menge ge-

schmolzener Vanadinsäure in der Glühhitze mit Wasserstoffgas behandelt, so wird die Säure zu Vanadinsuboxyd reducirt; der Gewichtsverlust zeigt an, wie viel Sauerstoff das Vanadinsuboxyd aufnehmen muss, um in Vanadinsäure verwandelt zu werden. Wird dieses Suboxyd in einer Atmosphäre von trockenem Chlorgas erhitzt, so zerfällt es in sich verflüchtigendes Chlorvanadin und in Vanadinsäure, welche zurückbleibt, und deren Menge $\frac{1}{3}$ der ursprünglichen Menge von Vanadinsäure beträgt, woraus folgt, dass $\frac{2}{3}$ des in der ursprünglichen Menge von Vanadinsäure enthaltenen Vanadinmetalls als Chlorvanadin sich verflüchtigen, und dass das durch die Reduction der Vanadinsäure erhaltene Suboxyd $\frac{1}{3}$ von der Sauerstoffmenge der Säure enthält, und die übrigen $\frac{2}{3}$ durch den Wasserstoff in Wasser verwandelt als solches weggehen. Der durch den Versuch bekannte Gewichtsverlust, den die Vanadinsäure bei ihrer Reduction zu Suboxyd erleidet, entspricht daher zwei Drittheilen ihres Sauerstoffgehalts, womit die Zusammensetzung dieser Säure bestimmt ist.

Titansäure. Die Zusammensetzung dieser Säure wird am sichersten aus der des Chlortitans bestimmt, das man durch Glühen eines Gemenges von Titansäure und Kohle in einer Atmosphäre von trockenem Chlorgas erhält und durch wiederholte Destillation über Quecksilber oder Kalium (welches letztere bei der Temperatur, bei welcher das Chlortitan abdestillirt, nicht zersetzend darauf einwirkt) von überschüssigem Chlor befreit. Eine gewogene Menge Chlortitan wird mit Wasser zusammengebracht, wobei es sich in Salzsäure und Titansäure zersetzt; die Titansäure zuerst durch Ammoniak, hierauf das Chlor aus der durch Salpetersäure sauer gemachten Flüssigkeit durch salpetersaures Silber niedergeschlagen. Aus dem Gewicht des Chlorsilbers wird die Zusammensetzung des Chlortitans u. s. f. gefunden.

Arsenige Säure. Die Zusammensetzung dieser Säure

scheint am sichersten auf die Weise bestimmt zu werden, dass man eine gewogene Menge von arseniger Säure mit einer gleichfalls gewogenen Menge von Schwefel in einem kleinen gewogenen Apparat zusammenschmilzt, der so beschaffen ist, dass nichts daraus entweichen kann, als das durch Verbindung des Sauerstoffs der arsenigen Säure mit Schwefel gebildete schwefligsaure Gas. So wie der Apparat erkaltet und das schwefligsaure Gas durch atmosphärische Luft ersetzt ist, wird er gewogen und der Gewichtsverlust bestimmt, der bloß auf Rechnung des aus dem Sauerstoff der arsenigen Säure und Schwefel gebildeten schwefligsauren Gases kommt. Aus der bekannten Zusammensetzung der schwefligen Säure findet man daher auch die der arsenigen Säure. — Zu dem Ende erhitzt man das Gemenge von arseniger Säure und Schwefel in einer kleinen an einer Röhre ausgeblasenen Kugel, die ganz davon angefüllt wird, und welche man mit einer langen, spiralförmig gebogenen gläsernen Röhre verbindet, deren Oeffnung mit Fliesspapier verstopft wird. Wenn man damit anfängt, die Kugel gelinde von unten zu erhitzen, so bildet sich aus dem Sauerstoff der arsenigen Säure und Schwefel schwefligsaures Gas, bevor der oben befindliche Schwefel sich soweit erhitzen konnte, um durch den Sauerstoff der Luft des Apparats zu verbrennen. Dieses schwefligsaure Gas treibt dann die Luft aus und bewirkt dadurch, dass kein schwefligsaures Gas auf Kosten des Sauerstoffs der Luft gebildet werden kann. Zugleich verhindert der lange Weg, den das Gas zu nehmen hat und die Verschliessung des Apparats durch Fliesspapier, die Verflüchtigung und mechanische Fortführung von Schwefel.

Molybdänsäure und Wolframsäure. Gewisse Schwefelverbindungen des Molybdäns und Wolframs lassen sich leicht darstellen und ihrer Zusammensetzung nach bestimmen. Wird eine gewogene Menge eines solchen Schwefelmolybdäns oder Schwefelwolframs an der Luft erhitzt, so verwandelt es sich, unter Entwicklung von schwefligsaurem

Gas, in Molybdänsäure oder Wolframsäure, aus deren Gewicht mithin auch die Zusammensetzung gefunden wird, da man das Gewicht des Metalls kennt, aus welchem diese Säuren sich erzeugt haben.

Tantalsäure. Wenn man über weissglühende Tantalsäure Dämpfe von Schwefelkohlenstoff leitet, so verbinden sich aller Schwefel mit dem Tantal und der Kohlenstoff tritt mit dem Sauerstoff der Säure in Verbindung. Wenn sich hierbei blos kohlen-saures Gas bildet, so ist die Tantalsäure dem erzeugten Schwefeltantal proportional zusammengesetzt, d. h. beide enthalten eine gleiche relative Anzahl von Atomen Tantal, und von Sauerstoff und Schwefel. Da nemlich der Schwefelkohlenstoff 2 Atome Schwefel auf 1 At. Kohlenstoff enthält, so werden 2 At. Schwefel, die sich mit dem Tantal der Tantalsäure verbinden, 2 At. Sauerstoff aus derselben austreiben müssen, um mit dem 1 At. Kohlenstoff des Schwefelkohlenstoffs kohlen-saures Gas zu bilden. Das Schwefeltantal lässt sich zu Tantalsäure verbrennen, man muss aber dann die Tantalsäure, um sie von der zugleich gebildeten Schwefelsäure zu befreien, längere Zeit, am besten in einer Atmosphäre von kohlen-saurem Ammoniak, glühen. Vorausgesetzt nun, was nach dem Angeführten ganz wahrscheinlich ist, dass die Tantalsäure dem Schwefeltantal proportional sey, so lässt sich aus dem Gewichtsunterschied des Schwefeltantals und der daraus erzeugten Tantalsäure die Zusammensetzung dieser Säure bestimmen.

Setzen wir das Atomgewicht des Sauerstoffs (= 100) = o, das Atomgewicht des Schwefels (= 201.165) = s, so wird, wenn 100 Th. Schwefeltantal aus 1 At. Tantal und x Atomen Schwefel bestehen, die aus diesen 100 Th. Schwefeltantal durch Erhitzen an der Luft erzeugte Menge von Tantalsäure (der vorausgesetzten Proportionalität der Zusammensetzung wegen, und weil die Menge des Tantals in beiden die gleiche bleibt) ebenfalls aus 1 At. Tantal und x At. Sauerstoff bestehen, und das

Schwefeltantal wird 1 At. Tantal $+ x \times s$, die daraus erzeugte Tantalsäure 1 At. Tantal $+ x \times o$ seyn *).

Die aus 100 Th. Schwefeltantal erzeugte Tantalsäure wiegt aber, dem Versuch zufolge, 89.57 Th., und der Gewichtsunterschied beider ist somit = 10.43. Dieser Gewichtsunterschied wird aber durch $x \times s - x \times o = x(s - o)$ dargestellt, und $x(s - o)$ ist daher = 10.43.

$$\text{Aber } \left. \begin{array}{l} x(s - o) \\ 10.43 \end{array} \right\} : \left. \begin{array}{l} x \times o \\ 201.165 - 100 \\ 101.165 \end{array} \right\} = \left. \begin{array}{l} s - o \\ 101.165 \end{array} \right\} : \left. \begin{array}{l} o \\ 100 \end{array} \right\}$$

folglich $x \times o = \frac{10.43 \times 100}{101.165} = 10.31$, d. h. 89.57 Th. Tantalsäure enthalten 10.31 Th. Sauerstoff, oder 100 Theile Säure enthalten 11.51 Th. Sauerstoff.

Chromsäure, Mangansäure und Uebermangansäure.

Chromsäure. Wenn man eine gewogene Menge von salpetersaurem Bleioxyd oder von salzsaurem Baryt, dessen Bleioxyd- oder Barytgehalt bekannt ist, in Wasser löst, und durch eine Lösung von überschüssigem chromsaurem Kali zersetzt, so fällt im Wasser unlösliches chromsaurer Bleioxyd oder chromsaurer Baryt nieder, und die abfil-

*) Es ist bei dieser Bestimmungsweise des Sauerstoffgehalts der Tantalsäure, wie man sieht, ganz gleichgültig, welche Hypothese über die relative Anzahl von Tantal- und Sauerstoffatomen in der Tantalsäure aufgestellt wird; die Frage, was die atomistische Constitution der Tantalsäure sey, wird daher hier ganz bei Seite gelassen. Nur das setzt diese Bestimmungsweise nothwendig voraus, dass bei gleicher Menge von Tantal, die Anzahl der Schwefel- und Sauerstoffatome in dem Schwefeltantal und der Tantalsäure die gleiche sey, d. h. dass dann das Schwefeltantal die, übrigens für alle möglichen atomistischen Constitutionen passende Bezeichnung, 1 At. Tantal $+ x$ Atome Schwefel erhält, auch die Tantalsäure die entsprechende Bezeichnung erhalten müsse.

trirte Flüssigkeit reagirt nicht mehr auf Bleioxyd oder Baryt. Wird der Niederschlag scharf getrocknet und gewogen, so kennt man die in demselben enthaltene Menge von *wasserfreier* Chromsäure, da das Gewicht der Basis bekannt ist. Würde man daher untersuchen, wie viel grünes Chromoxyd eine gegebene Menge von chromsaurem Bleioxyd oder von chromsaurem Baryt liefert, so würde man finden, wie viel Sauerstoff eine gegebene Menge grünes Chromoxyd bei seiner Verwandlung in Chromsäure aufnimmt.

Man hat aber nicht einmal nöthig, die Zusammensetzung des chromsauren Bleioxyds oder Baryts vorher zu bestimmen. Man versetzt eine gewogene Menge von chromsaurem Bleioxyd mit Salzsäure und Alkohol und erwärmt: die Chromsäure wird dadurch zu grünem Chromoxyd reducirt, es bildet sich salzsaures Chromoxyd und Chlorblei, welches letztere in der alkoholischen Flüssigkeit unlöslich ist, aufs Filter genommen, mit Alkohol abgewaschen und gewogen wird. Man erfährt auf diese Weise die Menge des mit der Chromsäure verbundenen Bleioxyds. Aus der alkoholischen Flüssigkeit wird hierauf das Chromoxyd durch Ammoniak niedergeschlagen, gegläht und gewogen. Zieht man die Summe der Gewichte des Bleioxyds und des Chromoxyds von dem Gewicht des chromsauren Bleioxyds ab, so erhält man die Menge von Sauerstoff, welche mit der dem Gewicht nach bestimmten Menge von Chromoxyd Chromsäure bildet. — Auf dieselbe Weise kann man eine gewogene Menge von chromsaurem Baryt mit Alkohol und Salzsäure behandeln, durch Schwefelsäure den Baryt, durch Ammoniak das Chromoxyd niederschlagen u. s. f.

Um zu erfahren, wie viel Sauerstoff das Chrommetall aufnimmt, um Chromsäure zu werden, muss jetzt noch die Zusammensetzung des grünen Chromoxyds bestimmt werden, was sehr leicht mittelst der Analyse des diesem Oxyd proportionalen Chlorchroms geschieht. Man löst Chromoxyd-

hydrat in Salzsäure auf, dampft ab und erhitzt den Rückstand, um alle überschüssige Salzsäure zu verjagen, löst in Wasser, schlägt zuerst das Chromoxyd durch Ammoniak, hierauf aus der durch Salpetersäure sauer gemachten Flüssigkeit das Chlor durch salpetersaures Silberoxyd nieder u. s. f.

Mangansäure und Uebermangansäure. Da die Uebermangansäure schon bei 30° in Mangansuperoxyd und Sauerstoffgas zersetzt wird, so braucht man blos, um die Zusammensetzung dieser Säure zu bestimmen, das bei ihrer Zersetzung sich entwickelnde Sauerstoffgas zu messen, und das Superoxyd zu wägen. Sicherer ist es, das Superoxyd, da es als Hydrat sich ausscheidet, durch Glühen in Manganoxyd-oxydul zu verwandeln, und aus dem Gewicht dieses letzteren das des Superoxyds zu berechnen. Man übergießt übermangansaures Kali mit Salpetersäure, erwärmt und bestimmt das Volumen und aus diesem das Gewicht des sich entwickelnden Sauerstoffgases, glüht das sich ausscheidende Superoxydhydrat u. s. f. Da die Zusammensetzung des Manganoxydoxyduls und des Mangansuperoxyds bekannt ist, so findet man hieraus die Zusammensetzung der Uebermangansäure. Da ferner das mangansaure Kali schon bei der Behandlung mit Wasser in Mangansuperoxyd und übermangansaures Kali zerfällt, so kann die Zusammensetzung der Mangansäure mittelst derselben Methode bestimmt werden.

γ) Superoxyde.

Die Superoxyde werden sämmtlich durch höhere Temperatur unter Verlust von Sauerstoffgas in Salzbasen verwandelt. Man wird daher ihre Zusammensetzung auf die Weise bestimmen können, dass man eine gewogene Menge des Superoxyds sehr heftig glüht und das zurückbleibende Oxyd wiegt; der Gewichtsverlust ist Sauerstoff, den das Oxyd noch aufnehmen muss, um Superoxyd zu bilden. Hierbei muss auf einen etwaigen Wassergehalt des Superoxyds

Rück-

Rücksicht genommen werden, den man auf die Weise bestimmt, dass man das Superoxyd in einem gewogenen Apparat glüht, der mit einer gleichfalls gewogenen, mit Chlorcalcium gefüllten, gläsernen Röhre in Verbindung gesetzt ist; die Gewichtszunahme dieser Röhre gibt den Wassergehalt des Superoxyds an; der Gewichtsverlust des ganzen, mit der Röhre gewogenen, Apparats die Menge des Sauerstoffs, welche das Superoxyd hierbei verloren hat. Das Wasser entweicht viel früher, als die ganze Menge des Sauerstoffs, welche durch Hitze ausgetrieben werden soll; man hat daher nicht nöthig, den Versuch in dem gewogenen Apparat bis ans Ende zu führen, sondern glüht, nachdem man sicher ist, das Wasser ausgetrieben zu haben, eine gewogene Menge von dem seinem Gewicht nach bekannten Rückstand des Superoxyds (das noch viel unzersetztes Superoxyd enthalten kann) in einem Apparat, der eine stärkere Hitze aushält, z. B. in einem gewogenen Platintiegel, und bestimmt auf diese Weise die Menge von Oxyd, welche die ganze Menge des Superoxyds nach heftigem Glühen hinterlässt. — Es versteht sich, dass man die Zusammensetzung des zurückbleibenden Oxyds genau kennen muss, um aus der Menge desselben die Menge von Sauerstoff berechnen zu können, welche das Metall im Superoxyd aufnimmt.

Ich will als Beispiel, wie die Zusammensetzung der Superoxyde bestimmt werden kann, die Bestimmung der Zusammensetzung des Mangansuperoxyds anführen, bei welcher desswegen besondere Rücksichten eintreten, weil das Oxyd, in welches das Superoxyd durch Glühen verwandelt wird, keine selbstständige Salzbasis, sondern eine Verbindung von zwei Salzbasen in einem bestimmten Verhältniss ist. Das Mangan bildet mit Sauerstoff ein (grünes) Oxydul, ein (schwarzes) Oxyd, und ein rothbraunes oder zimtbraunes Oxyd, welches mit Säuren keine eigentliche Salze bildet, sondern als eine Verbindung von grünem Oxydul und schwarzem Oxyd in einem bestimmten Verhältniss zu betrachten ist; ferner ein Superoxyd und zwei

Säuren. Beim Glühen des Superoxyds bleibt braunes Oxyd zurück. Glüht man eine gewogene Menge von Superoxyd in einem gewogenen, mit der Chlorcalcium enthaltenden Röhre versehenen Apparat zuerst schwach, so geht alle Feuchtigkeit mit etwas Sauerstoff weg; der Gewichtsverlust des *ganzen* Apparats besteht in der Sauerstoffmenge, welche die gewogene Menge von Superoxyd bei dieser *schwachen* Hitze verloren hat; die Gewichtszunahme der Röhre dagegen zeigt die in dem Superoxyd enthaltene Menge von Feuchtigkeit an. Nimmt man nun eine bestimmte Menge von dem, seiner ganzen Menge von Feuchtigkeit und eines Theils seines Sauerstoffs beraubten rückständigen Mangansuperoxyd, so kann man berechnen, wie viel wasserfreiem, mit der ganzen Menge Sauerstoff verbundenem Superoxyd diese entspricht. Wird diese abgewogene Menge heftig geglüht, wobei sie sich in braunes Oxyd verwandelt, so erfährt man die Menge von Sauerstoff, welche das reine Mangansuperoxyd bei seiner Verwandlung in braunes Oxyd verliert. Es wird daher jetzt noch die Kenntniss der Zusammensetzung des braunen Oxyds erfordert, und diese erfährt man zunächst aus der Gewichtszunahme des grünen Manganoxyduls bei seiner Umwandlung in braunes Oxyd, d. h. wenn man eine gewogene Menge von grünem Oxydul durch Erhitzen an der Luft zu braunem Oxyd verbrennen lässt. Um diese Bestimmung machen zu können, muss man sich vor Allem reines Manganoxydul verschaffen, was besondere Schwierigkeiten hat, sofern dieses Oxydul, wenn es aus den Manganoxydulsalzen durch kaustische Alkalien niedergeschlagen wird, sich an der Luft sogleich höher oxydirt. Man muss das Oxydul, z. B. aus reinem salzsaurem Manganoxydul, durch kohlen-saures Kali niederschlagen, den Niederschlag (kohlen-saures Manganoxydul) mit durch Kochen von Luft befreitem und erkaltetem Wasser auswaschen, im luftleeren Raum, in welchem eine Schale mit Vitriolöl sich befindet, trocknen (wobei das Salz ganz weiss bleibt), hierauf in einer Atmosphäre von trockenem Wasserstoffgas glühen. — So erfährt man also die Menge von Sauerstoff, welche das grüne Oxydul aufnimmt, um Superoxyd zu werden, und es wird jetzt noch, um die Menge von Sauerstoff zu erfahren, welche das Manganmetall aufnehmen muss, um sich in Superoxyd zu ver-

wandeln, die Kenntniss der Zusammensetzung des Manganoxyduls erfordert, zu welcher man auf folgende Weise gelangt. 1) Man bestimmt die Menge von Schwefelsäure, welche eine gegebene Menge von wasserfreiem schwefelsaurem Manganoxydul enthält, und findet damit auch die Menge des Oxyduls und die Zusammensetzung desselben, da der Sauerstoff der Schwefelsäure das Dreifache ist von dem des Oxyduls. 2) Man bestimmt die Menge von Chlor in einer gewogenen Menge von Manganchlorür (neutralem wasserfreiem salzsaurem Manganoxydul). — Das schwarze Manganoxyd (auch *Mangansuperoxydul* genannt, sofern es kaum eine Salzbasis genannt werden kann, indem es in erwärmtem Vitriolöl unter Sauerstoffgasentwicklung, in Salzsäure unter Chlorentwicklung sich löst) wird erhalten, wenn man salpetersaures Oxydul oder Oxyduloxyd *mässig* glüht. Seine Zusammensetzung wird durch die Gewichtszunahme bestimmt, welche das Oxydul oder Oxydul-Oxyd bei seiner Verwandlung in schwarzes Oxyd erfährt, oder durch den Gewichtsverlust, den das Oxyd bei stärkerem Glühen, wobei es sich in Oxydoxydul verwandelt, erleidet.

Man kann die Zusammensetzung der Superoxyde auch auf die Weise bestimmen, dass man eine bekannte Menge eines Superoxyds in ein Salz von bekannter Zusammensetzung verwandelt. Wird z. B. eine gewogene Menge von Mangansuperoxyd in schwefelsaures Manganoxydul verwandelt, so findet man aus dem Gewicht dieses Salzes die dem Superoxyd entsprechende Menge von Oxydul, und daher, sofern auch die Zusammensetzung des Oxyduls bekannt ist, die dem Superoxyd entsprechende Menge von Manganmetall, wobei übrigens vorausgesetzt wird, dass wasserfreies Superoxyd angewandt werde, oder dass der Wassergehalt desselben bekannt sey.

8) *Metallische Suboxyde.*

Die Zusammensetzung der metallischen Suboxyde lässt sich sehr leicht aus der Gewichtszunahme bestimmen, welche das Suboxyd bei seiner Verwandlung in Oxyd erfährt.

Da ferner die Suboxyde bei der Behandlung mit Säuren, welche nicht oxydirend auf das Metall des Suboxyds einwirken, in Metall und Oxydsalz zerfallen, so wird man ihre Zusammensetzung auch aus der Menge des Metalls finden, welche bei dieser Behandlung erhalten wird, denn wenn man diese von dem Gewicht des Suboxyds abzieht, so erhält man die Menge von Oxyd, mithin die Menge von Sauerstoff, welche eine gegebene Menge von Suboxyd enthält.

b) *Wasserstoffverbindungen.*

Von den Methoden, die Zusammensetzung des *Wassers* zu bestimmen, ist bereits S. 1868 ff. die Rede gewesen.

Die Zusammensetzung der *Wasserstoffsäuren*, welche durch Salzbasen in Wasser und in eine Verbindung des Radicals der Säure mit dem Metall der Salzbasis zersetzt werden, findet man aus der bekannten Zusammensetzung dieser Verbindung, der Salzbasis und des Wassers.

Die Salzsäure z. B. wird durch Kali in Chlorkalium und Wasser zersetzt. Kennt man nun die Zusammensetzung des Chlorkaliums, und die Menge von Sauerstoff, welche erfordert wird, um das Kalium desselben zu Kali zu oxydiren, d. h. kennt man auch die Zusammensetzung des Kalis, so wird die Menge von Wasserstoff, welche mit jener Sauerstoffmenge Wasser bildet, und welche, vermöge der bekannten Zusammensetzung des Wassers, ebenfalls bekannt ist, mit der bekannten Menge Chlor des Chlorkaliums Salzsäure bilden; die Zusammensetzung der Salzsäure wird daher bekannt seyn. Hierbei wird natürlich vorausgesetzt, dass die Zusammensetzung des Kalis nicht aus der des Chlorkaliums und des Wassers, und der gleichfalls als bekannt vorausgesetzten Zusammensetzung der Salzsäure erschlossen worden sey; man kann aber ja die Zusammensetzung des Kalis auch auf andere Weise, z. B. aus der des einfach-schwefelsauren Kalis bestimmen. Man könnte diese Bestimmung auch auf folgende Weise machen. Eine gewogene Menge metallisches Blei wird durch Salpetersäure in Oxyd verwandelt, dieses ge-

wogen, hierauf in Salzsäure aufgelöst, abgedampft, und der stark erhitzte Rückstand (Chlorblei) wieder gewogen. Auf diese Weise erfährt man die Zusammensetzung des Bleioxyds, des Chlorbleis und der Salzsäure zugleich, sofern das Chlor des Chlorbleis mit derjenigen Wasserstoffmenge, welche mit dem Sauerstoff des Bleioxyds Wasser erzeugen würde, Salzsäure bildet. —

Auf dieselbe Weise wird man die Zusammensetzung der Brom-, Jod-, Fluor-, Cyan-, Schwefel-, Selen- Wasserstoffsäure aus der Zusammensetzung derjenigen Verbindungen der genannten Elemente mit Metallen, welche durch Wasser in Wasserstoffsäure und Oxyd zersetzt werden, bestimmen können, und es ist daher unnöthig, von der Bestimmung der Zusammensetzung jeder einzelnen von diesen Säuren nach dieser Methode zu sprechen.

Bei einzelnen Wasserstoffsäuren lassen sich noch, Behufs der Bestimmung ihrer Zusammensetzung, andere Methoden in Anwendung bringen. Man weiss z. B., dass 1 Maass Chlorgas mit 1 Maass Wasserstoffgas Salzsäure bildet: wie sich daher das specif. Gewicht des Chlorgases zu dem des Wasserstoffgases verhält, so verhält sich in der Salzsäure das Gewicht des Chlors zu dem des Wasserstoffs. Wollte man die Zusammensetzung der Salzsäure lieber aus dem specif. Gew. des salzsauren Gases, als aus dem des Chlorgases bestimmen, so könnte dieses auf folgende Weise geschehen. Man weiss, dass 1 Maass Chlorgas und 1 Maass Wasserstoffgas 2 Maasse salzsaures Gas bilden; die Menge des Wasserstoffs in der Salzsäure verhält sich daher zu der Menge des Chlors, wie das specif. Gew. des Wasserstoffgases zu dem Unterschied des specif. Gewichts des Wasserstoffgases und des doppelten specif. Gewichts des salzsauren Gases. — Man weiss, dass das Schwefelwasserstoffgas sein Volumen nicht ändert, wenn es sich in reines Wasserstoffgas verwandelt, dass z. B. Zinn in 1 Maass Schwefelwasserstoffgas geschmolzen, Schwefelzinn bildet und 1 Maass Wasserstoffgas lässt. In dem Schwefelwasserstoffgas verhält

sich daher die Menge des Schwefels zu der des Wasserstoffs, wie der Unterschied des specif. Gewichts des Schwefelwasserstoffgases und des Wasserstoffgases zu dem specif. Gewicht des Wasserstoffgases; seine Zusammensetzung ist daher bekannt, wenn man sein specif. Gewicht und das specif. Gewicht des Wasserstoffgases kennt.

Von einer Methode, die Zusammensetzung der *Blausäure* zu bestimmen, ist S. 255 und 256. die Rede gewesen. Uebrigens lässt sich die Zusammensetzung dieser Säure, wie die der übrigen Wasserstoffsäuren, aus der Zusammensetzung der Verbindungen ihres Radicals mit Metallen, d. h. aus der Zusammensetzung der Cyanmetalle erschliessen, und es ist in Beziehung auf diese Säure noch weiter zu bemerken, dass die Zusammensetzung aller Verbindungen von Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff, also auch die Zusammensetzung des Cyans und der Blausäure, durch dieselben Methoden bestimmt werden kann, deren man sich zur Bestimmung der Zusammensetzung der sogenannten organischen Verbindungen bedient, und von welchen weiter unten ausführlich die Rede seyn wird.

Es ist (vergl. S. 131 und 133.) unentschieden, ob die sogenannte *hydrobromige Säure* und die *hydriodige Säure* als selbstständige Verbindungen von Brom und Jod mit Wasserstoff, oder vielmehr als blosse Auflösungen von Brom und Jod in Brom- und Jodwasserstoffsäure zu betrachten sind. Da wässriges hydrobromsaures und hydriodsaures Kali noch einmal so viel Brom oder Jod aufzulösen vermag, als es bereits enthält, so würde die in einer solchen Flüssigkeit sich befindende Wasserstoffsäure des Broms und Jods, bei gleicher Menge von Wasserstoff noch einmal so viel Brom oder Jod enthalten, als die gewöhnliche Brom- oder Jodwasserstoffsäure.

Die Zusammensetzung des *Wasserstoffschwefels* (S. 166.) ist noch nicht mit Genauigkeit bestimmt worden, und eine

genaue Bestimmung derselben würde auch aus verschiedenen Gründen schwierig seyn. Sofern, wenn eine wässerige Lösung von Fünffachschwefelkalium, in kleinen Mengen auf einmal, in überschüssige wässerige Salzsäure gegossen wird, sehr wenig Schwefelwasserstoffgas sich entwickelt, und fast nur Wasserstoffschwefel gebildet wird, lässt sich mit Wahrscheinlichkeit annehmen, dass der Wasserstoffschwefel eine dem Fünffachschwefelkalium proportionale Verbindung sey, d. h. dass er aus 5 Atomen Schwefel und 1 At. Wasserstoff bestehe. Da der Wasserstoffschwefel in Berührung mit solchen Körpern, welche begierig sich mit Wasser verbinden, wie Chlorcalcium, verwittertes Glaubersalz, zersetzt wird, so liesse sich die Zusammensetzung desselben etwa auf die Weise finden, dass man die relative Menge von Schwefel und Schwefelwasserstoffgas bestimmte, welche bei einer solchen Zersetzung sich ausscheiden; die Menge des Schwefelwasserstoffs könnte aus dem Schwefelblei oder Schwefelkupfer berechnet werden, welches erzeugt wird, wenn man das bei der Zersetzung sich entwickelnde Gas in eine Blei- oder Kupfersalzlösung leitet.

Schwieriger, als die Bestimmung der Zusammensetzung der Wasserstoffsäuren, ist im Allgemeinen die Bestimmung der Zusammensetzung nicht saurer Wasserstoffverbindungen, sofern letztere nicht aus andern Verbindungen abgeleitet werden kann, wie z. B. die Zusammensetzung der Salzsäure aus der der Chlormetalle sich ableiten lässt.

Am wenigsten Schwierigkeit bietet die Bestimmung der Verbindungen des Wasserstoffs mit dem Kohlenstoff dar, sofern diese zu Wasser und Kohlensäure verbrannt werden können und die Menge der Kohlensäure, so wie (wenn es erforderlich ist) auch die Menge des Wassers mit Genauigkeit bestimmt werden kann.

Die Verbindungen des Wasserstoffs mit dem Kohlenstoff sind theils gasförmig, theils tropfbar-flüssig, theils

fest. Die Zusammensetzung der gasförmigen lässt sich auf die Weise bestimmen, dass man zu einem bekannten Maass des Gases über Quecksilber einen Ueberschuss von Sauerstoffgas hinzubringt und durch das Gasgemenge den elektrischen Funken schlagen lässt, wobei Wasser und kohlen-saures Gas gebildet wird. Das Volumen des letzteren, mithin auch das Gewicht der Kohle, findet man aus der Volumensverminderung, die das nach der Detonation bleibende Gas durch seine Berührung mit etwas Kalilösung erfährt. 1 Maass kohlen-saures Gas wird aus 1 Maass Sauerstoffgas erzeugt; zieht man daher das Volumen des kohlen-sauren Gases nebst dem Volumen des nach der Detonation und der Entfernung der Kohlensäure übrig bleibenden, nicht verzehrten Sauerstoffgases von dem Volumen des ursprünglich zugesetzten Sauerstoffgases ab, so erhält man das Volumen des zur Wasserbildung verbrauchten Sauerstoffgases, mithin das Volumen und das Gewicht des Wasserstoffs, welcher mit dem bekannten Gewicht Kohlenstoff zu Kohlenwasserstoffgas verbunden war. — Den Zustand von Dichtigkeit, in welchem sich der hypothetische Kohlenstoffdampf und das Wasserstoffgas in dem Kohlenwasserstoffgas befinden, findet man leicht aus dem bekannten specifischen Gewicht des Kohlenwasserstoffgases.

Das ölerzeugende Gas z. B. besteht aus 14.16 Th. Wasserstoff und 85.84 Th. Kohlenstoff, oder aus

$$\begin{array}{l} 0.0688 \text{ Th.} \\ \text{spec. Gew. d. Wasserstoffgases} \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} 0.0688 \text{ Th.} \\ \text{spec. Gew. d. Wasserstoffgases} \end{array}} \right\} \text{Wasserstoff und } 0.41775 \text{ Th. Kohlenstoff, welche Zahl dem halben spec. Gew. des Kohlenstoffdampfs, nach der von uns angenommenen Hypothese, gleich ist. Würde daher 1 Maass Wasserstoffgas mit } \frac{1}{2} \text{ Maass Kohlenstoffdampf 1 Maass ölerzeugendes Gas bilden, so müsste das spec. Gewicht dieses Gases} = 0.0688 + 0.41775 = 0.48655 \text{ seyn. Da nun aber das spec. Gewicht des ölerzeugenden Gases nach Saussure in der That} = 0.9852 \text{ ist, so müssen 2 Maasse Wasserstoffgas mit 1 Maass Kohlenstoffdampf 1 Maass ölerzeugendes Gas bilden; dann würde das specif. Gewicht des ölerzeugenden Gases} = 0.97310 \text{ seyn, welche Zahl von der durch den unmittelbaren}$$

Versuch gefundenen wenig abweicht, und es würde somit eine Condensation von 3 Maassen Gas (nemlich von 2 Maassen Wasserstoffgas und 1 Maass Kohlenstoffdampf) auf 1 Maass (ölerzeugendes Gas) statt finden. Hierbei ist noch zu bemerken, dass die Zahl 0.41775 nicht genau dem halben specif. Gewicht des Kohlenstoffdampfes gleich ist, denn das halbe specif. Gewicht des Kohlenstoffdampfes, wie es sich aus der Zusammensetzung des kohlen-sauren Gases mit grosser Schärfe bestimmen lässt, ist = 0.42139. Legt man diese letztere Zahl zu Grunde, so findet man das specif. Gewicht des ölerzeugenden Gases = 0.98039, welche Zahl mit der durch Abwägung des Gases gefundenen 0.9852 genauer übereinstimmt, wobei jedoch zu erinnern ist, dass nach den Versuchen anderer Chemiker das specif. Gewicht des ölerzeugenden Gases etwas kleiner ist.

Die Zusammensetzung der *tropfbar-flüssigen und festen* Verbindungen des Wasserstoffs mit Kohlenstoff, wie z. B. des Terpenthinöls, Citronenöls, der festen Substanz des Rosenöls u. s. f. wird nach denselben Methoden bestimmt, wie die Zusammensetzung der organischen Verbindungen; und auch die Zusammensetzung der gasförmigen Verbindungen des Wasserstoffs und Kohlenstoffs lässt sich nach diesen Methoden, wie später gezeigt werden wird, bestimmen.

Phosphorwasserstoffgas. Die Bestimmung der Zusammensetzung des Phosphorwasserstoffgases ist mit verschiedenen Schwierigkeiten verbunden, theils weil dieses Gas sehr häufig mit freiem Wasserstoffgas verunreinigt erhalten wird, theils weil der Versuch, dasselbe durch Sauerstoffgas zu verbrennen, leicht dadurch unvollkommen wird, dass entweder Phosphor sich ausscheidet, oder phosphorige Säure, neben Phosphorsäure, gebildet wird, mithin aus der Menge des verzehrten Sauerstoffgases auf die des Phosphors nicht mit Sicherheit geschlossen werden kann, wenn man auch die Menge des in dem Phosphorwasserstoffgas enthaltenen Wasserstoffgases genau kennen sollte.

Was zuerst die dem Phosphorwasserstoffgas etwa beigemengte Menge von freiem Wasserstoffgas betrifft, so

lässt sich diese durch Schütteln des Gases mit einem Metallsalz, z. B. mit wässrigem schwefelsaurem Kupferoxyd bestimmen, welches das Phosphorwasserstoffgas gänzlich absorbiert mit Zurücklassung des freien Wasserstoffgases. Nur der mit Phosphor *verbundene* Wasserstoff nemlich bildet mit dem Sauerstoff eines Theils des Metalloxyds Wasser; ein Theil Phosphor bildet mit dem Metall Phosphormetall, ein anderer Theil Phosphor oxydirt sich durch den Sauerstoff eines Theils des Metalloxyds zu Phosphorsäure, so dass das *reine* Phosphorwasserstoffgas, unter Bildung von Wasser, Phosphorsäure und Phosphormetall, gänzlich verschwindet.

Die Menge des in dem Phosphorwasserstoffgas enthaltenen Wasserstoffs lässt sich auf die Weise bestimmen, dass man Kalium oder Zink u. s. f. in Phosphorwasserstoffgas in einer Röhre über Quecksilber erhitzt; das Metall verbindet sich mit dem Phosphor und es bleibt reines Wasserstoffgas zurück, dessen Volumen, wenn kein freies Wasserstoffgas beigemischt war, das $1\frac{1}{2}$ fache von dem des Phosphorwasserstoffgases ist.

So wäre es nun leicht, die Zusammensetzung des Phosphorwasserstoffgases durch Verbrennen desselben mittelst Sauerstoffgas zu bestimmen, wenn man sicher seyn könnte, dass hierbei nur *eine* Säure des Phosphors, sey es nun phosphorige- oder Phosphorsäure, gebildet wird, sofern man die Menge des im Ganzen verzehrten Sauerstoffgases bestimmen kann und weiss, wie viel davon zur Verbrennung des Wasserstoffs aufgeht. Um die Ausscheidung von unverbranntem Phosphor zu verhüten, hat Dumas sowohl das Sauerstoffgas als das Phosphorwasserstoffgas mit einem gleichen Volumen von reinem kohlen-saurem Gas vermischt und angenommen, dass sich dann blos phosphorige Säure und Wasser bilde, was aber offenbar nicht richtig ist.

H. Rose hat die Zusammensetzung des durch gelindes

Erhitzen von Kalkhydrat mit Phosphor erzeugten Phosphorwasserstoffgases auf die Weise bestimmt, dass er eine gewogene Menge eines Chlormetalls oder Schwefelmetalls von bekannter Zusammensetzung durch überschüssiges Phosphorwasserstoffgas vollständig zersetzte und das gebildete Phosphorkupfer wog. Erfolgt diese Zersetzung dadurch, dass blos der an Phosphor gebundene Wasserstoff, nicht auch das dem Phosphorwasserstoffgas beigemengte freie Wasserstoffgas, mit dem Chlor oder dem Schwefel des Chlor- oder Schwefelmetalls salzsaures Gas oder Schwefelwasserstoffgas bildet, und ist das gebildete Phosphorkupfer nicht fähig, weitere Mengen von Phosphor aus überschüssigem Phosphorwasserstoffgas, dessen Wasserstoff in Freiheit gesetzt würde, aufzunehmen, so kann man aus dem Gewicht des gebildeten Phosphorkupfers allein die Zusammensetzung des Phosphorwasserstoffgases ableiten. Aus dem Gewicht und der bekannten Zusammensetzung des Chlor- oder Schwefelmetalls nemlich ergibt sich, da auch das Gewicht des erzeugten Phosphormetalls bekannt ist, die Menge des Phosphors in diesem Phosphormetall, so wie die Menge des Wasserstoffs, welche mit der bekannten Menge des Chlors oder Schwefels zu salzsaurem oder schwefelwasserstoffsauerm Gas in Verbindung trat. Rose leitete z. B. einen Ueberschuss des durch Chlorcalcium getrockneten Gases über eine gewogene Menge von trockenem Kupferchlorid, welches *sehr gelinde* erwärmt wurde, so lange, bis kein salzsaures Gas mehr sich entwickelte (was man daran erkannte, dass keine Salmiaknebel sich mehr bildeten, als das Gas in wässeriges Ammoniak geleitet wurde), und wog das gebildete Phosphorkupfer.

Bei dieser Analyse des Phosphorwasserstoffgases wird nun aber vorausgesetzt, dass 1) kein Theil des Kupferchlorids von *freiem* (dem Phosphorwasserstoff beigemengten) Wasserstoff zersetzt werde, 2) dass nicht schon gebildetes

Phosphorkupfer eine weitere Menge von Phosphor aus überschüssigem Phosphorwasserstoffgas mit sich zu verbinden vermöge. Rose hat die Richtigkeit dieser beiden Voraussetzungen bewiesen. Halb-Schwefelkupfer - Cu^2S - wird nemlich durch *reines* Wasserstoffgas nicht zersetzt, und da man findet, dass wenn Halbschwefelkupfer durch Phosphorwasserstoffgas zersetzt wird, wobei Phosphorkupfer und Schwefelwasserstoffgas gebildet wird, die Zusammensetzung dieses Phosphorkupfers der des Halbschwefelkupfers auf gleiche Weise entspricht, wie die Zusammensetzung des aus Kupferchlorid dargestellten Phosphorkupfers der Zusammensetzung des Chlorids, dass mithin in beiden Fällen das gleiche Resultat für die Zusammensetzung des Phosphorwasserstoffgases erhalten wird, so kann auch in diesem letzteren Fall das freie Wasserstoffgas, welches allerdings für sich allein das Chlorkupfer, übrigens erst bei einer bedeutend höheren Temperatur als die ist, welche bei dem Versuch einwirkte, in Salzsäure und Kupfer zersetzen würde, keine zersetzende Einwirkung ausüben, und diese ist vielmehr ganz auf Rechnung des mit Phosphor chemisch verbundenen Wasserstoffs zu setzen. Das Kupferchlorid ist nemlich $\text{Cu} + \text{Cl}$ oder $3\text{Cu} + 3\text{Cl}$, und das durch Zersetzung desselben mittelst Phosphorwasserstoffgas erhaltene Phosphorkupfer $3\text{Cu} + 2\text{P}$; das Halbschwefelkupfer aber ist $2\text{Cu} + \text{S}$ oder $3\text{Cu} + 1\frac{1}{2}\text{S}$, und das durch Phosphorwasserstoffgas daraus erhaltene Phosphorkupfer $3\text{Cu} + \text{P}$. Es werden daher in dem ersteren Fall 3 Atome Chlor durch 2 Atome Phosphor, in dem letzteren $1\frac{1}{2}$ At. Schwefel durch 1 At. Phosphor ersetzt; und da 3 Cl mit 3 H Salzsäure, und $1\frac{1}{2}$ S mit $1\frac{1}{2}$ H Schwefelwasserstoffgas bilden, so ist die aus der Zersetzung des Kupferchlorids abgeleitete Zusammensetzung des Phosphorwasserstoffgases $2\text{P} + 3\text{H}$, und die aus der Zersetzung des Schwefelkupfers abgeleitete $\text{P} + 1\frac{1}{2}\text{H}$, d. h. ebenfalls $2\text{P} + 3\text{H}$. Dass das aus dem Kupferchlorid erzeugte Phosphorkupfer

nicht etwa aus dem überschüssigen Phosphorwasserstoffgas Phosphor aufgenommen haben konnte, ergibt sich zwar schon aus dem Versuch mit dem Halbschwefelkupfer, wo das gebildete Phosphorkupfer $3 \text{ Cu} + \text{P}$ in die phosphorreichere Verbindung $3 \text{ Cu} + 2 \text{ P}$ hätte übergehen sollen, wenn überhaupt das durch Austausch der Bestandtheile eines Chlor- oder Schwefelmetalls und des Phosphorwasserstoffgases gebildete Phosphormetall fähig wäre, aus überschüssigem Phosphorwasserstoffgas weitere Phosphormengen aufzunehmen: Rose bewies dieses aber noch ferner dadurch, dass er zeigte, dass wenn statt des Kupferchlorids, Kupferchlorür, welches $2 \text{ Cu} + \text{Cl}$, d. h. dem Schwefelkupfer proportional ist, durch dasselbe Phosphorwasserstoffgas zersetzt wird, ebenfalls nicht $3 \text{ Cu} + 2 \text{ P}$, sondern, wie bei der Zersetzung des Schwefelkupfers, $3 \text{ Cu} + \text{P}$ erhalten wird, ungeachtet, wie der Versuch mit dem Chlorid zeigt, $3 \text{ Cu} + 2 \text{ P}$ wirklich gebildet werden könnte, wenn das aus der Zersetzung eines Chlorkupfers hervorgegangene Phosphorkupfer fähig wäre, dem überschüssigen Phosphorwasserstoff Phosphor zu entziehen.

Dass das Phosphorwasserstoffgas wirklich so zusammengesetzt sey, wie es aus den erwähnten Versuchen folgt, bestätigte Rose noch ferner durch die Bestimmung des specif. Gewichts dieses Gases, welches er zwischen 1.109 und 1.191 schwankend fand. Besteht das Phosphorwasserstoffgas wirklich aus 2 At. Phosphor und 3 At. Wasserstoff, so muss es (sofern man annimmt, dass die Phosphorsäure, weil sie aus 2 At. Phosphor und 5 At. Sauerstoff besteht, auch aus 2 Maassen Phosphordampf und 5 Maassen Sauerstoffgas bestehe, und sofern 1 At. Wasserstoff nach unseren Voraussetzungen 2 Maassen Wasserstoffgas entspricht) aus 2 Maassen Phosphordampf und 6 Maassen Wasserstoffgas, oder aus $\frac{1}{2}$ Maass Phosphordampf und $1 \frac{1}{2}$ Maassen Wasserstoffgas bestehen. Das halbe specif. Gewicht des Phosphordampfes

ist aber in dieser Voraussetzung = 1.0814 und das $1\frac{1}{2}$ fache spec. Gew. des Wasserstoffgases ist = 0.1032, und wenn $\frac{1}{2}$ Maass Phosphordampf mit $1\frac{1}{2}$ Maassen Wasserstoffgas 1 Maass Phosphorwasserstoffgas bildet, so würde das spec. Gewicht dieses letzteren Gases = $1.0814 + 0.1032 = 1.1846$ seyn, welche Zahl zwischen den durch unmittelbare Abwägung gefundenen Zahlen liegt *).

Man hatte seither (vergl. S. 181.) zweierlei Phosphorwasserstoffgase unterschieden, ein *leichtentzündliches*, welches z. B. durch Erhitzen von Phosphor mit wässerigem Kali oder mit Kalkhydrat erhalten wird, und sogar noch bei -15° an der Luft von selbst sich entzündet, und ein *schwerentzündliches*, welches durch Erhitzen des Hydrats der phosphorigen und der unterphosphorigen Säure erhalten wird, und bei gewöhnlichem oder verstärktem Luftdruck erst bei einer Temperatur von über 149° sich entzündet; man hatte es ferner für ausgemacht gehalten, dass das leichtentzündliche Gas über Quecksilber, unter Absatz von Phosphor und ohne sein Volumen zu ändern, in das schwerentzündliche sich verwandle. Rose zeigte dann, dass beide Gase das gleiche specif. Gewicht und die gleiche Zusammensetzung haben, und glaubte daher das eine bloß für eine isomere Modification des andern halten zu müssen; die Absetzung von Phosphor aber glaubte er von abgedunstetem Phosphor herleiten zu müssen, der keine Zeit gehabt habe, sich abzusetzen; und da nun Rose ferner gefunden zu haben glaubte, dass man, ohne die Zusammensetzung des Gases zu ändern,

*) Das specif. Gewicht des Phosphordampfes ist durch unmittelbare Abwägung doppelt so gross gefunden worden, als es sich aus der Voraussetzung, dass die Phosphorsäure aus 2 Maassen Phosphordampf und 5 Maassen Sauerstoffgas bestehe, ergeben würde (vergl. auch S. 546.). Das Phosphorwasserstoffgas besteht daher, wenn man erwiesene That-sachen zu Grunde legt, in der That aus $\frac{1}{2}$ Maass Phosphordampf und $1\frac{1}{2}$ Maassen Wasserstoffgas, welche $1\frac{1}{2}$ Maasse sich auf 1 Maass zusammenziehen.

das leichtentzündliche in das schwerentzündliche und umgekehrt verwandeln könne, so schien es ausgemacht zu seyn, dass zwischen beiderlei Gasen in Absicht auf Zusammensetzung durchaus keine wesentliche Verschiedenheit statt finden könne. Verschiedene Chlormetalle nemlich verbinden sich nach Rose mit gleichen Mengen von beiden Gasen auf ähnliche Weise, wie sie sich auch (vergl. S. 1807.) mit Ammoniakgas verbinden, und auch die Beschaffenheit der Verbindungen ist in beiden Fällen die gleiche. Wasser und alle neutrale, saure oder alkalische Flüssigkeiten treiben das Gas aus solchen Verbindungen *im Zustand von Schwerentzündlichkeit* aus, man mochte nun das Chlormetall mit leichtentzündlichem oder mit schwerentzündlichem Gas in Verbindung gebracht haben; nur allein eine, kaustisches Ammoniak enthaltende, Flüssigkeit treibt das Gas *im Zustand von Leichtentzündlichkeit* aus, gleichgültig, ob man leichtentzündliches oder schwerentzündliches Gas mit dem Chlormetall verbunden hatte.

Spätere Untersuchungen von Graham aber scheinen zu zeigen, dass die Ursache der Selbstentzündlichkeit des Phosphorwasserstoffgases in einem dem Gas in sehr geringer Menge beigemengten fremden Körper zu suchen ist. Dass beigemengter, oder im Gase verflüchtigter Phosphor die Ursache der Selbstentzündlichkeit nicht seyn könne, folgte schon aus den Versuchen von Rose, und Graham bewies es noch weiter dadurch, dass ein nicht selbstentzündliches Gas dadurch, dass man einige elektrische Funken durchschlagen lässt, wodurch ein Theil des Gases in Wasserstoffgas und rauchförmigen Phosphor zersetzt wird, nicht selbstentzündlich wird. Nachdem Graham gefunden hatte, dass nicht selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas durch Beimengung von Wasserstoffgas, welches aus Zink und verdünnter englischer Schwefelsäure dargestellt wurde, selbstentzündlich wird, dass dieses aber nicht der Fall ist, wenn das Wasserstoffgas auf irgend eine andere Weise, z. B. aus Zink und Salzsäure, aus Wasserdämpfen, die über glühendes Eisen geleitet werden, bereitet wurde, dass ferner ein nicht selbstentzündliches Gas selbst dann selbstentzündlich wird, wenn es über mit Wasser verdünnter englischer Schwefelsäure, welche nach dem Verdünnen

einen Geruch nach salpetriger Säure zeigt, aufgefangen wird, dieses aber wiederum nicht der Fall ist, wenn die verdünnte Säure, vor ihrer Anwendung als Sperrwasser, einige Stunden lang in einem sehr flachen Gefäss an die Luft gestellt worden war, wobei sie ihren Geruch verlor, dass mit einem Wort die Salpetersäure, welche der englischen Schwefelsäure vermöge der Bereitungsart dieser Säure beigemischt ist, oder irgend ein anderes Oxyd des Stickstoffs die Ursache ist, dass nicht selbstzündliches Phosphorwasserstoffgas selbstentzündlich wird, so liess sich auch ein leichtes Mittel finden, das nicht selbstentzündliche Gas selbstentzündlich zu machen. Man lässt einen Tropfen concentrirter (rother oder weisser) Salpetersäure in eine Röhre fallen, füllt diese dann mit Quecksilber und stellt sie umgekehrt in die Quecksilberwanne: es entsteht etwas Gas, von der zersetzenden Wirkung des Quecksilbers auf die Säure. Man lässt jetzt einen Kubikzoll reines Wasserstoffgas oder Phosphorwasserstoffgas in die Röhre aufsteigen, und erhält so ein Gasgemenge, das ungefähr $\frac{1}{5}$ von dem durch Einwirkung der Salpetersäure auf Quecksilber erzeugten Gas enthält. Fügt man nun 1 Maass dieses Gases zu 50 bis 60 Maassen nicht selbstentzündlichem Gas, so wird letzteres in so hohem Grade selbstentzündlich, dass jede Blase an der Luft verbrennt. — Bemerkenswerth ist es, dass wenn man zu viel von dem die Selbstentzündlichkeit hervorbringenden Gas zusetzt, das Phosphorwasserstoffgas nicht selbstentzündlich wird, sondern erst dann es wird, wenn es mit einer grösseren Menge nicht selbstentzündlichem Gas vermischt wird; höchst sonderbar ist es ferner, dass Stickoxydgas, das doch bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Quecksilber gebildet wird, und von dem man erwarten sollte, dass es die Ursache des Selbstentzündlichwerdens des Phosphorwasserstoffgases sey, sofern es selbst bei jeder Temperatur brennbar ist und sich in salpetrige oder Salpetersäure verwandelt, durchaus ohne Wirkung ist, und ein nicht selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas selbstentzündlich zu machen nicht vermag, in welcher Menge es auch dem letzteren zugefügt wird.

Das so mittelst Salpetersäure und Quecksilber selbstentzündlich gemachte Phosphorwasserstoffgas verliert seine Selbstentzündlichkeit beim Aufbewahren über Wasser, noch schneller beim

beim Aufbewahren über Quecksilber, in Berührung mit Kohle und andern porösen Körpern, in Berührung mit jeder Art von flüchtigem Oel, mit Kaliumamalgam, mit phosphoriger Säure (nicht aber in Berührung mit Phosphorsäure), also hauptsächlich in Berührung mit *oxydirbaren* Substanzen. Auf gleiche Weise verhält sich auch das gewöhnliche selbstentzündliche Phosphorwasserstoffgas; welche Substanz aber die Ursache der Selbstentzündlichkeit dieses Gases sey, ist bis jetzt unbekannt. Graham vermuthet, dass ein Oxyd des Phosphors die Ursache seyn möchte, eine Vermuthung, die wenig begründet ist, sofern man ein solches Oxyd nicht kennt, und dasselbe, wenn es existirte, gasförmig seyn müsste, was wieder nicht wahrscheinlich ist. Auch würde sich nicht wohl begreifen lassen, warum man, wie Rose gezeigt hat, ein selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas erhält, wenn man die Verbindung eines Chlormetalls mit nicht selbstentzündlichem Gas durch Ammoniak zersetzt, nicht aber, wenn man sie durch Kali zersetzt, warum sich also in dem ersteren, nicht aber in dem letzteren Fall dieses praesumirte Phosphoroxyd bilden sollte. — Uebrigens scheidet sich nach Graham aus gewöhnlichem selbstentzündlichem Gas, wenn es über Wasser oder Quecksilber seine Selbstentzündlichkeit verliert, ein gelber Körper ab, der von Alkohol, Aether und kaustischem Alkali, welche gewöhnlichen Phosphor lösen, nicht gelöst wird, aber von Chlor und Salpetersäure oxydirt wird.

Die erwähnten Versuche Graham's machen es sehr wahrscheinlich, dass das selbstentzündliche Phosphorwasserstoffgas diese Eigenschaft einem fremden Körper verdanke, der demselben in sehr geringer Menge beigemischt seyn dürfte. Dann würde eine, wenn gleich höchst unbedeutende, Verschiedenheit in der Zusammensetzung des selbstentzündlichen und des nicht selbstentzündlichen Phosphorwasserstoffgases statt finden, und das eine Gas nicht mehr als eine isomere Modification des andern betrachtet werden können.

Arsenikwasserstoffgas. Früher war dieses Gas auf eine solche Weise dargestellt worden, dass es immer eine mehr oder weniger grosse Menge von freiem Wasserstoffgas bei-

gemengt enthalten musste. Soubeiran stellte es zuerst rein dar, indem er gleiche Theile Zink und metallisches Arsenik zusammenschmolz und die erhaltene Legirung durch verdünnte Schwefelsäure zersetzte; die Reinheit des Gases erkennt man, wie die des Phosphorwasserstoffgases, daran, dass es von wässrigem schwefelsaurem Kupferoxyd, mit welchem es sich in Wasser und Arsenikkupfer zersetzt, gänzlich verschluckt wird, und keinen Gasrückstand von freiem Wasserstoffgas lässt.

Die Zusammensetzung dieses Gases ist der des Phosphorwasserstoffgases ganz analog, und lässt sich leichter als die des letzteren und zwar aus folgenden Thatsachen bestimmen.

1) Maass Arsenikwasserstoffgas zersetzt sich in mässiger Hitze von selbst in sich ausscheidendes metallisches Arsenik und in $1\frac{1}{2}$ Maasse Wasserstoffgas.

2) 1 Maass Arsenikwasserstoffgas verzehrt, wenn es mit überschüssigem Sauerstoffgas verbrannt wird, $1\frac{1}{2}$ Maasse Sauerstoffgas, und es wird Wasser und *arsenige Säure* gebildet. Da 1 Maass Arsenikwasserstoffgas $1\frac{1}{2}$ Maasse Wasserstoffgas enthält, welche zur Verbrennung $\frac{1}{2}$ ($1\frac{1}{2}$) Maasse Sauerstoffgas erfordern, so ergibt sich, dass das Arsenikwasserstoffgas eine solche Zusammensetzung hat, dass das Arsenik und der Wasserstoff gleich viel Sauerstoff aufnehmen, um in arsenige Säure und in Wasser verwandelt zu werden. Nun verbinden sich aber 2 At. Arsenik mit 3 At. Sauerstoff zu arseniger Säure, und 3 At. Sauerstoff mit 3 At. Wasserstoff zu Wasser, mithin besteht das Arsenikwasserstoffgas aus 2 At. Arsenik und 3 At. Wasserstoff, und man findet das specif. Gewicht des Arsenikwasserstoffgases, wenn man zu der Zahl, welche das $1\frac{1}{2}$ fache specif. Gewicht des Wasserstoffgases ausdrückt, die dieser Wasserstoffmenge entsprechende Menge von Arsenik hinzufügt. Setzen wir das Atom des Sauerstoffs = 100, so ist das des Arseniks = 470.042, und das des Wasserstoffs = 12.4796; das Arse-

Zersetzung erfolgt jedoch langsam, und zuletzt immer langsamer, so dass es kaum möglich ist, die ganze Menge des Ammoniakgases zu zersetzen, selbst wenn man während mehrerer Stunden elektrische Funken durch das Gas durchschlagen lässt, sofern das durch die Zersetzung eines Theils des Gases gebildete Wasserstoffgas und Stickgas die weitere Zersetzung erschwert. Man lässt daher durch über Quecksilber befindliches Ammoniakgas, dessen Volumen genau gemessen wurde, längere Zeit elektrische Funken durchschlagen, und bestimmt aus der Volumensverminderung, die das so theilweise zersetzte Gas erleidet, wenn es mit ein paar Tropfen salzsäurehaltigem Wasser, welches das nicht zersetzte Ammoniakgas verschluckt, zusammengebracht wird, das Volumen des zersetzten Ammoniakgases. Hierbei zeigt sich nun, dass aus 2 Maassen Ammoniakgas 4 Maasse Gas gebildet worden sind. Diese erfordern zur Verbrennung, wobei Wasser und Stickgas entsteht, $1\frac{1}{2}$ Maasse Sauerstoffgas, und bestehen mithin aus 3 Maassen Wasserstoffgas und 1 Maass Stickgas.

Viel leichter lässt sich die Zusammensetzung des Ammoniakgases auf die Weise bestimmen, dass man es über Quecksilber zuerst mit weniger Sauerstoffgas mengt, als erfordert wird, um mit seinem ganzen Wasserstoffgehalt Wasser zu bilden, hierauf einen elektrischen Funken durchschlagen lässt, welcher bewirkt, dass sich aller zugesetzte Sauerstoff mit der erforderlichen Menge Wasserstoff des Ammoniakgases zu Wasser verbindet. Der Theil des Ammoniakgases, dessen Wasserstoff, wegen Mangels an Sauerstoff, nicht verbrannt wurde, wird durch die bei der Verbrennung des Wasserstoffs des andern Theils entstandene Hitze in Wasserstoffgas und Stickgas zersetzt, so dass nun das rückständige Gas allen Stickstoff des Ammoniakgases in Form von Stickgas, und den nicht verbrannten Wasserstoff desselben in Form von Wasserstoffgas enthält.

Mengt man jetzt diesem Gasgemenge Sauerstoffgas bei und lässt von Neuem den elektrischen Funken durchschlagen, so findet man das Volumen des Stickgases und das Volumen des bei der ersten Verbindung unverbrannt gebliebenen Wasserstoffgases. Addirt man zu diesem letzteren dasjenige Volumen Wasserstoffgas, welches dem zuerst zugesetzten Volumen Sauerstoffgas, das nur einen Theil des Wasserstoffs verbrannt hatte, entspricht, so erhält man das ganze Volumen des in dem Ammoniakgas enthaltenen Wasserstoffgases. Da man nun auch das Volumen des in dem Ammoniakgas enthaltenen Stickgases kennt, so weiss man, wie viel Wasserstoffgas und Stickgas ein bekanntes Volumen von Ammoniakgas liefert. — Würde man zu dem Ammoniakgas gleich Anfangs Sauerstoffgas im Ueberschuss zusetzen, so würde nicht die ganze Menge des Ammoniaks zersetzt werden, sofern der grössere Theil zwar in Wasser und Stickgas zersetzt, ein Theil des Stickgases aber in seinem status nascentis mit Sauerstoff zu Salpetersäure sich verbinden würde, welche mit dem unzersetzt gebliebenen Ammoniak in Verbindung träte.

Die so bestimmte Zusammensetzung des Ammoniakgases wird durch das spezifische Gewicht dieses Gases bestätigt, welches so gross gefunden wird, als es seyn muss, wenn 3 Maasse Wasserstoffgas und 1 Maass Stickgas aus der Zersetzung von 2 Maassen Ammoniakgas hervorgehen.

c) Chlorverbindungen.

Wenn sich ein Element direct mit Chlor verbinden lässt, und der Ueberschuss des Chlors entfernt werden kann, so wird man die Zusammensetzung einer so gebildeten Chlorverbindung aus der Gewichtszunahme bestimmen können, welche das Element bei seiner Umwandlung in die Chlorverbindung erfährt. Es wird nicht einmal immer nöthig seyn, das Element mit Chlor selbst in Berührung zu bringen: man wird es auch in einer Säure auflösen, dadurch oxydiren und dann durch Zusatz von Salzsäure in die Chlorverbindung

verwandeln können, deren Gewicht bestimmt werden kann, sofern sich alles Uebrige, ausser der Chlorverbindung, entfernen lässt. — Diese synthetische Methode lässt sich jedoch nur in wenigen Fällen gut anwenden, theils weil man viele Elemente nicht in gehöriger Reinheit sich verschaffen, oder weil man sie nicht mit hinreichender Genauigkeit wägen kann, wie die Alkalimetalle, theils weil andere Elemente entweder selbst leichtflüchtig sind, oder mit Chlor leicht verflüchtigbare Verbindungen bilden, wie dieses bei dem Phosphor und den Chlorverbindungen des Phosphors so wie mehrerer Metalle der Fall ist, mithin die Menge der gebildeten Verbindung nicht mit Genauigkeit bestimmt werden kann.

Auf analytischem Wege dagegen lässt sich die Zusammensetzung der Chlorverbindungen im Allgemeinen leicht bestimmen.

Die meisten Chlorverbindungen sind nemlich im Wasser löslich, oder werden in Berührung mit Wasser in Salzsäure und eine Sauerstoffverbindung zersetzt; die Zusammensetzung aller im Wasser löslichen oder durch Wasser zersetzt werden den Chlorverbindungen wird sich daher sehr leicht bestimmen lassen, wenn man eine gewogene Menge derselben mit Wasser zusammenbringt und das Chlor der Chlorverbindung oder der aus derselben erzeugten Salzsäure dem Gewicht nach bestimmt. Dieses geschieht mittelst eines im Wasser löslichen Silbersalzes, dessen Säure mit allen Basen lösliche Salze bildet, d. h. mittelst in Wasser gelösten salpetersauren Silberoxyds; hierdurch wird die ganze Menge der mit Wasser vermischten Salzsäure oder des in Wasser gelösten Chlormetalls, als Chlorsilber niedergeschlagen, indem das metallische Silber des Silbersalzes mit dem Chlor der Salzsäure oder des Chlormetalls in Verbindung tritt, während der Sauerstoff des Silberoxyds mit dem Wasserstoff der Salzsäure Wasser oder mit dem Metall des Chlormetalls zu einem Oxyd sich verbindet, welches mit der Salpetersäure ein Salz bil-

det. Da nun das Chlorsilber in Wasser und verdünnteren Säuren ganz unlöslich ist, so wird sich aus der Menge und der bekannten Zusammensetzung desselben die Menge des in der zu analysirenden Chlorverbindung enthaltenen Chlors mit der grössten Genauigkeit bestimmen lassen.

Die Zusammensetzung des Chlorsilbers aber lässt sich nach der schon angeführten Methode sehr leicht finden, wenn man in einem gewogenen Glaskolben eine gewogene Menge von Silber in Salpetersäure auflöst, das Silber durch überschüssige Salzsäure als Chlorsilber fällt, die Flüssigkeit abdampft, den Rückstand bis zum Rothglühen erhitzt und den Kolben sammt Inhalt wieder wiegt. Man findet auf diese Weise, wie viel Chlor das Silber bei seiner Verwandlung in Chlorsilber aufgenommen hat.

Die Bestimmung der Zusammensetzung des Chlorsilbers ist von der grössten Wichtigkeit, sofern man mittelst derselben nicht nur die Zusammensetzung aller durch Wasser zersetzbaren Chlorverbindungen, sondern, wenn die Zusammensetzung nur einer einzigen Salzbasis und des Wassers auf einem andern Wege gefunden wurde, aus der bekannten Zusammensetzung des Chlorsilbers die der Salzsäure, aller übrigen Salzbasen und vieler Säuren findet. Schlägt man z. B. aus einer gewogenen und nachher in Wasser gelösten Menge von Chlorblei das Chlor durch salpetersaures Silberoxyd nieder, so findet man aus der Menge des Chlorsilbers die in dem Chlorblei enthaltene Menge von Chlor, mithin auch die Menge des Bleis. Hat man ferner die Zusammensetzung des Bleioxyds auf einem andern Wege (z. B. durch Auflösen einer gewogenen Menge von Blei in Salpetersäure, Abdampfen, Glühen und Wägen des Rückstandes) gefunden, so ist damit, da auch die Zusammensetzung des Wassers als bekannt vorausgesetzt wird, die Zusammensetzung der Salzsäure gegeben, weil das Chlorblei mit den Elementen des Wassers in Salzsäure und Bleioxyd sich zersetzt, mithin

das Chlor des Chlorbleis mit derjenigen Menge Wasserstoff zu Salzsäure sich verbindet, welche mit der bekannten Sauerstoffmenge des Bleioxyds Wasser bilden würde. Bestimmt man ferner in einer bekannten Menge z. B. von Chlorkalium, die Menge des Chlors aus dem daraus zu erhaltenden Chlorsilber, so findet man nicht nur die Zusammensetzung des Chlorkaliums, sondern auch die des Kalis, weil man weiss, wie viel Wasserstoff das Chlor aufnehmen muss, um Salzsäure zu werden, und die Sauerstoffmenge, welche mit diesem Wasserstoff Wasser bildet, mit dem Kalium Kali gibt, da das Chlorkalium durch Wasser in Salzsäure und Kali zersetzt wird. Ebenso, wenn man in einer bekannten Menge eines Chlorphosphors, der durch Wasser in Salzsäure und phosphorige Säure oder in Salzsäure und Phosphorsäure zersetzt wird, die Menge des Chlors bestimmt, so findet man daraus die Zusammensetzung dieses Chlorphosphors sowohl, als die der phosphorigen Säure und der Phosphorsäure.

Wir haben uns daher mit den Methoden, mittelst welcher die Zusammensetzung der *einzelnen* Chlorverbindungen bestimmt wird, sofern diese entweder durch unmittelbare Verbindung des Elements mit Chlor dargestellt werden können, und sich das Gewicht des Elements und der gebildeten Chlorverbindung bestimmen lässt, wie dieses bei dem Silber der Fall ist, oder sofern sich diese Chlorverbindungen im Wasser entweder lösen oder durch Wasser zersetzt werden, nicht weiter zu beschäftigen, da sich in allen solchen die Menge des Chlors u. s. f. leicht bestimmen lässt, und wollen jetzt nur noch von den Methoden sprechen, mittelst welcher die Zusammensetzung solcher Chlorverbindungen bestimmt werden kann, die theils nicht durch unmittelbare Verbindung der beiden Elemente erhalten werden, theils im Wasser sich nicht lösen oder durch Wasser nicht zersetzt werden, wie die Verbindungen des Chlors mit Kohlenstoff und Stickstoff.

Chlorkohlenstoff. Man kennt bekanntlich 3 verschiedene Verbindungen des Chlors mit Kohlenstoff, deren Zusammensetzung auf folgende Weise bestimmt werden kann.

1) Eine gewogene Menge der (flüchtigen) Verbindung wird durch glühendes Kupferoxyd geleitet und die Menge der gebildeten Kohlensäure (dem Gewicht oder dem Volumen nach) bestimmt. Es bildet sich hierbei Chlorkupfer, mehr oder weniger metallisches Kupfer, und kohlen-saures Gas.

2) Eine andere, gleichfalls gewogene Menge der Verbindung wird durch glühenden Kalk geleitet: es bildet sich Chlorcalcium nebst kohlen-saurem Kalk, und Kohle scheidet sich ab. Man löst den Kalk in Salpetersäure, schlägt die Auflösung durch salpetersaures Silberoxyd nieder, und findet auf diese Weise die Menge des Chlors.

Chlorstickstoff. Die Bestimmung der Zusammensetzung dieser Verbindung ist sowohl wegen der damit verbundenen Gefahr, als wegen der grossen Flüchtigkeit des Chlorstickstoffs schwierig. Wenn der Chlorstickstoff wirklich bei seiner Explosion 3 Maasse Chlorgas auf 1 Maass Stickgas liefert, so ist damit seine Zusammensetzung bestimmt.

d) Brom-, Jod- und Fluorverbindungen.

Die Verbindungsreihen dieser Elemente sind der des Chlors so vollkommen analog, dass es hinreicht, die Zusammensetzung einer einzigen Verbindung eines solchen Elements zu bestimmen, um daraus die der übrigen abzuleiten.

Die Zusammensetzung des Bromsilbers und Jodsilbers z. B. kann auf die Weise gefunden werden, dass man die Gewichtszunahme bestimmt, welche eine bekannte Menge von Silber bei seiner Verwandlung in Bromsilber oder Jodsilber erfährt; oder auch dadurch, dass man die Menge von Chlorsilber bestimmt, welche eine bekannte Menge von geschmolzenem Bromsilber oder Jodsilber liefert, wenn man es durch Erhitzen in einem Strom von Chlorgas zersetzt. Damit ist dann

auch die Zusammensetzung aller übrigen Brom- und Jodverbindungen erster Ordnung bekannt oder lässt sich doch sehr leicht finden.

Die Zusammensetzung des Fluorcalciums, dieser in der Natur zum Theil sehr rein vorkommenden Fluorverbindung, welche man auch künstlich aus frisch gefälltem kohlen-saurem Kalk und wässriger Flusssäure darstellen kann, lässt sich auf die Weise finden, dass man eine gewogene Menge desselben durch Schwefelsäure in schwefelsauren Kalk verwandelt, dessen Zusammensetzung man kennt. Aus der Menge und der bekannten Zusammensetzung des Kalks ergibt sich die Menge des in dem Fluorcalcium enthaltenen Calciums, folglich auch die Menge des Fluors. Damit ist dann auch die Zusammensetzung der Fluorwasserstoffsäure gegeben, denn man kennt die Menge von Sauerstoff, welche das Calcium aufnimmt, um sich in Kalk zu verwandeln, mithin die Menge von Wasserstoff, welche mit dem Fluor Flusssäure bildet, weil das Fluorcalcium durch die Elemente des Wassers in Fluorwasserstoffsäure und Kalk zersetzt wird.

Aus der bekannten Zusammensetzung der Flusssäure folgt dann weiter die des Fluorsiliciums, des Fluorbors und der übrigen Fluormetalle, sofern diese Verbindungen durch Wasser in Fluorwasserstoffsäure und Kieselsäure oder Borsäure oder Metalloxyd zersetzt werden, und man die Zusammensetzung der Kieselsäure, der Borsäure und der Metalloxyde kennt.

e) Schwefelverbindungen.

Die Zusammensetzung der Schwefelverbindungen lässt sich in allen den Fällen leicht und mit Genauigkeit bestimmen, wo der Schwefel ohne Verlust in Schwefelsäure verwandelt werden kann; man schlägt dann die Schwefelsäure durch ein Barytsalz als schwefelsauren Baryt nieder, und findet aus dem Gewicht dieses letzteren das Gewicht des in der

Schwefelverbindung enthaltenen Schwefels und somit das Gewicht des andern Elements, sofern das Gewicht der Schwefelverbindung bekannt ist. — So lässt sich namentlich die Zusammensetzung der meisten Schwefelmetalle bestimmen, indem man den Schwefel derselben durch Salpetersäure oder Königswasser in Schwefelsäure verwandelt. Gewöhnlich wird aber das Metall oxydirt und aufgelöst, bevor die ganze Menge des Schwefels in Schwefelsäure verwandelt ist, so dass man ein Gemeng von in Wasser gelöstem schwefelsaurem und salpetersaurem Metalloxyd und von Schwefel erhält, dessen vollständige Oxydation zu Schwefelsäure eine lange fortgesetzte Einwirkung der Salpetersäure erfordern würde. Man kann daher den nicht oxydirten Schwefel als solchen, nachdem er gehörig ausgewaschen worden, wägen, und die in Schwefelsäure verwandelte Menge des Schwefels aus dem durch ein Barytsalz erzeugten schwefelsauren Baryt bestimmen. — Man thut übrigens gut, die Menge des mit dem Schwefel verbundenen Metalls ebenfalls zu bestimmen, indem man nach Entfernung des überschüssig zugesetzten Baryts durch Schwefelsäure, das Metalloxyd durch ein Alkali niederschlägt, und aus der Menge des Oxyds die des Metalls berechnet. — Würde das so bestimmte Gewicht des Schwefels sammt dem des Metalls weniger betragen, als das Gewicht der Schwefelverbindung, so liesse sich noch auf einen weiteren Bestandtheil ausser Schwefel und Metall schliessen, namentlich auf Sauerstoff, wenn nemlich die Verbindung ein Oxydsulfuretum (S. 333.) seyn würde.

Wenn das Schwefelmetall durch verdünnte Säuren in Schwefelwasserstoffgas und Metalloxyd zersetzt wird, wie dieses beim Schwefelmangan, beim Einfachschwefeleisen, so wie bei den Schwefelverbindungen der Alkalimetalle mit Schwefel der Fall ist, so muss man, um einen Verlust an Schwefel durch Erzeugung von Schwefelwasserstoff zu vermeiden, eine sehr starke und heisse Salpe-

tersäure, welche den Schwefel schnell in Schwefelsäure verwandelt, oder rauchende Salpetersäure zur Zersetzung des Schwefelmetalls anwenden. Für die Bestimmung der Zusammensetzung der Verbindungen des Schwefels mit den Alkalimetallen jedoch ist diese Methode nicht gut anwendbar, weil hier einige Bildung von Schwefelwasserstoff, auch bei Anwendung rauchender Salpetersäure, nicht wohl zu vermeiden ist. Findet man übrigens, dass ein Schwefelmetall durch Säuren in Metalloxyd und in reines Schwefelwasserstoffgas (welches von wässrigem Kali ganz verschluckt wird), und ohne dass sich Schwefel ausscheidet, zersetzt wird, so braucht man blos die Zusammensetzung des Oxyds zu kennen, welches bei der Zersetzung des Schwefelmetalls durch die Säure gebildet wird, um hieraus die Zusammensetzung des Schwefelmetalls zu berechnen; denn diejenige Menge Schwefelwasserstoff (dessen Zusammensetzung nach S. 1915. bekannt ist), welche so viel Wasserstoff enthält, als erfordert wird, um mit der bekannten Sauerstoffmenge des Oxyds Wasser zu bilden, enthält auch so viel Schwefel, als erfordert wird, um mit der bekannten Menge des Metalls des Oxyds das Schwefelmetall zu erzeugen. Enthält ein durch Säuren in Schwefelwasserstoffgas und Oxyd sich zersetzendes Schwefelmetall überschüssigen Schwefel, welcher sich bei der Zersetzung des Schwefelmetalls durch verdünnte Säuren ausscheidet, so muss dieser gewogen werden; man muss ferner die Menge des in die Auflösung tretenden Oxyds bestimmen. Aus der Menge und bekannten Zusammensetzung des Oxyds findet man nicht nur die Menge dieses in der Schwefelverbindung enthaltenen Metalls, und schon hieraus also die Zusammensetzung des Schwefelmetalls; sondern auch die Menge des als Schwefelwasserstoffgas entweichenden Schwefels, weil die bekannte Sauerstoffmenge des Oxyds mit dem Wasserstoff dieses Schwefelwasserstoffs Wasser gebildet hatte, indem das Oxyd und der Schwefel-

wasserstoff durch Wasserzersetzung erzeugt wurden. Addirt man die so bestimmte Schwefelmenge zu der Menge des Schwefels, welcher sich als Schwefel ausgeschieden hat, so erhält man die ganze in der Schwefelverbindung enthaltene Schwefelmenge. Fünffach-Schwefelkalium z. B. wird durch Säuren in schwefelwasserstoffsaurer Kali (Einfach-Schwefelkalium) und in Schwefel zersetzt. Aus der Menge des Kalis (die man z. B. aus dem Chlorkalium berechnen kann, welches sich bei der Zersetzung des Fünffach-Schwefelkaliums durch Salzsäure erzeugt) findet man die Menge des (als Einfach-Schwefelkalium oder als schwefelwasserstoffsaurer Kali) gelösten Schwefels, zu welcher man die Menge des durch Salzsäure ausgeschiedenen Schwefels addiren muss, um die Menge des in dem Fünffach-Schwefelkalium enthaltenen Schwefels zu finden. — Das auf die gewöhnliche Weise bereitete Fünffach-Schwefelkalium ist mit schwefelsaurem Kali gemengt (vergl. S. 151.). Wird daher eine wässrige Lösung desselben durch Salzsäure zersetzt, die Flüssigkeit von dem ausgeschiedenen Schwefel abfiltrirt und abgedampft, so erhält man ein Gemeng von Chlorkalium und von schwefelsaurem Kali; das Chlorkalium entstand aber aus dem mit Schwefel verbundenen Kalium, und man findet daher die Zusammensetzung des reinen Fünffachschwefelkaliums, wenn man die Menge des Chlors in dem Chlorkalium bestimmt, was auf die Weise geschehen kann, dass man das Gemenge des Chlorkaliums und des schwefelsauren Kalis in Wasser löst und das Chlor durch schwefelsaures Silberoxyd als Chlorsilber niederschlägt.

Die, auf die gewöhnliche Weise dargestellten, Schwefellebern enthalten aber nicht bloß immer schwefelsaures Alkali, sondern sehr häufig auch kohlen-saures Alkali dem Schwefelmetall selbst beigemischt. In diesem Fall, wenn nemlich auch noch kohlen-saures Alkali beigemischt wäre, würde das Kalium des durch Zersetzung einer Kali-Schwefelleber z. B. mittelst Salzsäure erzeugten Chlorkaliums nicht mehr die Menge des in dem reinen Schwefelmetall enthaltenen Kali-

ums repräsentiren. Man kann dann auf folgende Weise verfahren. Das mit schwefelsaurem und kohlen-saurem Alkali verunreinigte Schwefelmetall wird mit Alkohol behandelt, welcher das reine Schwefelmetall mit Zurücklassung des schwefelsauren und kohlen-sauren Salzes löst. Die Menge der Schwefelsäure und somit die des schwefelsauren Kalis in diesem im Alkohol unlöslichen Rückstand kann mittelst eines Barytsalzes bestimmt werden; man wird dann finden, dass das in dem schwefelsauren Kali enthaltene Kalium $\frac{1}{3}$ so viel beträgt wie das mit dem Schwefel verbundene Kalium (vergl. S. 603.). Um die Menge des Schwefels des im Alkohol gelösten Schwefelmetalls zu finden, kann man eine abgewogene Menge der Lösung durch in Alkohol gelöstes Kupferchlorid niederschlagen, welches sich mit dem Schwefelmetall in niederfallendes Schwefelkupfer und in eine gelöst bleibende Verbindung des Chlors mit dem Alkalimetall zersetzt. Man oxydirt das Schwefelkupfer, ohne es zuvor auszuwaschen, durch Salpetersäure, und bestimmt die Menge der gebildeten Schwefelsäure durch Baryt, woraus man die Menge des in einem abgewogenen Theil der Auflösung des Schwefelmetalls in Alkohol befindlichen Schwefels und somit die ganze Menge des Schwefels in der Schwefelverbindung findet. Wird in einem andern, gleichfalls abgewogenen Theil der alkoholischen Auflösung des Schwefelmetalls, die Menge des Metalls z. B. aus dem Chlormetall bestimmt, das man durch Zersetzung des Schwefelmetalls mittelst Salzsäure, Abdampfen und Erhitzen des Rückstandes erhält, so findet man die Menge und Zusammensetzung des Schwefelmetalls, und es lässt sich auf diese Art beweisen, dass in der That beim Erhitzen von Schwefel mit kohlen-saurem Alkali immer 1 At. schwefelsaures Alkali auf 3 At. Schwefelmetall gebildet wird.

Man kann auch die Zusammensetzung einer durch Säuren in Schwefelwasserstoff und Oxyd zersetzbaren Schwe-

felverbindung auf die Weise bestimmen, dass man das durch Salzsäure zu entwickelnde Schwefelwasserstoffgas in Kupferchloridauflösung leitet, das gebildete Schwefelkupfer durch rauchende Salpetersäure in schwefelsaures Kupferoxyd verwandelt, die Menge der Schwefelsäure durch Baryt bestimmt u. s. f.

So wie sich die Zusammensetzung der Schwefelmetalle, die durch Wasser (bei Einwirkung von Säuren) in Schwefelwasserstoff und Oxyd zersetzt werden, aus der Zusammensetzung des Oxyds ergibt, so ergibt sich auf gleiche Weise die Zusammensetzung der Schwefelmetalle, welche durch gegenseitige Zersetzung eines Oxyds oder einer Säure und des Schwefelwasserstoffs gebildet werden, aus der Zusammensetzung des Oxyds oder der Säure. — Arsenige Säure und Arseniksäure z. B. werden durch Schwefelwasserstoff in Wasser und eine Verbindung des Schwefels mit Arsenik zersetzt. Die Zusammensetzung dieser Schwefelverbindungen des Arsens ergibt sich daher aus der der arsenigen Säure und der Arseniksäure, und der bekannten Zusammensetzung des Wassers und des Schwefelwasserstoffs.

Die Zusammensetzung einiger Schwefelmetalle, namentlich der verschiedenen Verbindungen des Antimons mit Schwefel, des Schwefelwismuths und Schwefelsilbers lässt sich auf die Weise bestimmen, dass man über das erhitzte Schwefelmetall trockenes Wasserstoffgas leitet, welches mit dem Schwefel zu Schwefelwasserstoffgas sich verbindet und das Metall zurücklässt; der Gewichtsverlust, den das Schwefelmetall hierbei erleidet, entspricht dem mit dem Metall verbundenen Schwefel.

Man kann auch die Zusammensetzung einiger Schwefelmetalle auf synthetischem Wege bestimmen, indem man untersucht, um wie viel eine gegebene Menge eines Metalls an Gewicht zunimmt, wenn es sich durch Erhitzen mit Schwefel in Schwefelmetall verwandelt. Man wendet hierbei einen Ueberschuss von Schwefel an, der durch Erhitzen

wieder verjagt wird. So lässt sich z. B. die Zusammensetzung des Schwefelbleis, des Schwefelsilbers u. s. f. bestimmen.

Chlor zersetzt die Schwefelmetalle, zumal unter Mitwirkung der Wärme, in Chlormetall und Chlorschwefel. Die Zusammensetzung der Schwefelmetalle, namentlich solcher, welche mit Chlor fixere Verbindungen bilden, wie z. B. das Silber, lässt sich daher auch aus der Menge des erzeugten Chlormetalls bestimmen.

Alle Schwefelmetalle werden beim Zutritt der Luft durch Hitze zersetzt, und es wird entweder Metall oder Metalloxyd und schwefligsaures Gas, oder schwefelsaures Metalloxyd gebildet. Die Zusammensetzung sehr vieler Schwefelmetalle lässt sich daher aus der Menge des gebildeten Oxyds oder des schwefelsauren Metalloxyds, sofern die Zusammensetzung dieser zuletzt genannten Verbindungen bekannt ist, bestimmen. Leichtverflüchtbare Metalle, wie Arsenik und Quecksilber, bilden auch mit Schwefel leicht verflüchtbare Verbindungen, deren Zusammensetzung auf diese Weise nicht bestimmt werden kann.

Endlich kann man die Zusammensetzung eines Schwefelmetalls noch auf die Weise finden, dass man die Gewichtsveränderung bestimmt, welche eine gegebene Menge des Schwefelmetalls erfährt, wenn es durch Erhitzen an der Luft in Oxyd oder Säure verwandelt wird, wobei aber vorausgesetzt wird, dass das Metall des Schwefelmetalls eben so viele Sauerstoffatome aufnehme, als es Schwefelatome verliert. — Ich habe hiervon ausführlich bei der Bestimmung der Zusammensetzung der Tantalsäure S. 1907. gesprochen, wo man sieht, dass aus dem Gewichtsunterschied des Schwefeltantals und der daraus erzeugten Tantalsäure, unter obiger Voraussetzung nicht bloß die Zusammensetzung der Tantalsäure, sondern auch die des Schwefeltantals gefunden wird.

Was die Verbindungen des Schwefels mit den nicht metallischen Elementen betrifft, so ist bereits gezeigt worden,

den, wie sich die Zusammensetzung der Wasserstoff- und Sauerstoffverbindungen des Schwefels bestimmen lasse.

Die Verbindungen des *Schwefels* mit *Chlor* zerfallen in Berührung mit Wasser in sich ausscheidenden Schwefel, Salzsäure und unterschweflige Säure, welche letztere sich selbst wieder in schweflige Säure und Schwefel zersetzt. Wird daher eine bekannte Menge von Chlorschwefel durch Wasser zersetzt, so kann man aus der vom ausgeschiedenen Schwefel abfiltrirten Flüssigkeit die Salzsäure durch salpetersaures Silberoxyd fällen und auf diese Weise die Menge des Chlors bestimmen. Da jedoch die Zersetzung der unterschwefligen Säure in Schwefel und schweflige Säure nur langsam erfolgt, so ist das gefällte Chlorsilber gewöhnlich durch Schwefelsilber, durch die noch nicht zersetzte unterschweflige Säure erzeugt, braun gefärbt. Man entfernt das Schwefelsilber dadurch, dass man es durch Digestion mit Salpetersäure in lösliches schwefelsaures Silberoxyd verwandelt, und findet also auf diese Weise die in einer gegebenen Menge von Chlorschwefel enthaltene Menge von Chlor.

Mit grösserer Genauigkeit lässt sich die Menge des in dem Chlorschwefel enthaltenen *Schwefels* bestimmen. Man bringt eine abgewogene Menge Chlorschwefel, die sich in einer dünnen, zu einer feinen Spitze ausgezogenen Glaskugel befindet, in eine mit einem eingeriebenen Glasstöpsel versehene Flasche, welche rauchende Salpetersäure enthält. Nachdem die Flasche mit ihrem Stöpsel verschlossen worden ist, zerbricht man die Glaskugel, indem man sie gegen die Wände der Flasche schüttelt, worauf der mit der Salpetersäure in Berührung kommende Chlorschwefel gewöhnlich in Salzsäure und Schwefelsäure, ohne dass sich Schwefel abscheidet, zersetzt wird; die Menge des Schwefels findet man aus der Menge des schwefelsauren Baryts, den die erzeugte Schwefelsäure mit einem Barytsalz hervorbringt. Sollte sich Schwefel abscheiden, so wird die mit Wasser

verdünnte Flüssigkeit vom Schwefel abfiltrirt, die Menge dieses Schwefels bestimmt, und die Schwefelsäure aus der abfiltrirten Flüssigkeit durch ein Barytsalz niedergeschlagen u. s. f.

Schwefelkohlenstoff. Die Bestimmung der Zusammensetzung dieser sehr flüchtigen Verbindung ist ziemlich schwierig. Wegen der grossen Flüchtigkeit derselben glaubte man anfangs, dass sie Wasserstoff enthalten müsse, und einige Chemiker hatten sie sogar für eine Verbindung von Schwefel und Wasserstoff erklärt und den Kohlenstoffgehalt ganz übersehen. Die Abwesenheit des Wasserstoffs ergibt sich jedoch aus folgenden Thatsachen. 1) Wenn man durch Destillation über Chlorcalcium von Wasser befreiten Schwefelkohlenstoff in einem kleinen Porzellanschälchen anzündet, und über die Flamme eine lange an beiden Enden offene Röhre hält, so setzt sich keine Spur von Feuchtigkeit im Innern der Röhre ab. 2) Wird Schwefelkohlenstoff in überschüssigem Sauerstoffgas verbrannt, so findet keine Volumensveränderung statt. Bei diesem Verbrennen wird nemlich kohlen-saures und schwefel-saures Gas erzeugt, und es kann daher, wenn keine andere Verbindung gebildet wird, keine Volumensänderung des Gases eintreten, da sowohl 1 Vol. kohlen-saures Gas als 1 Vol. schwefel-saures Gas, 1 Vol. Sauerstoffgas enthält. Würde der Schwefelkohlenstoff Wasserstoff enthalten, so müsste eine Volumensverminderung statt finden, sofern ein Theil des Sauerstoffgases zur Bildung von Wasser verwendet würde. 3) Leitet man Dämpfe von Schwefelkohlenstoff über glühende Metall-oxyde, so wird Schwefelmetall, schwefel-saures- und kohlen-saures Gas, aber keine Spur von Wasser gebildet. 4) Das Gewicht der aus den Zersetzungsprodukten des Schwefelkohlenstoffs berechneten Menge von Schwefel und Kohlenstoff entspricht genau dem Gewicht des zersetzten Schwefelkohlenstoffs.

Die Zusammensetzung des Schwefelkohlenstoffs lässt sich nicht bestimmen durch Verwandlung des Schwefels in Schwefelsäure mittelst Königswasser, weil hierbei eine eigenthümliche, aus Kohlenstoff, Schwefel, Chlor und Sauerstoff bestehende Verbindung gebildet wird; man könnte sie durch Verbrennen des Schwefelkohlenstoffs in überschüssigem Sauerstoffgas, wobei schwefligsaures und kohlen-saures Gas gebildet wird, deren relative Menge bestimmt werden müsste, ausmitteln, nur müsste man in diesem Fall auf eine Controle verzichten, da es nicht wohl möglich wäre, die Menge des zu verbrennenden Schwefelkohlenstoffs mit der erforderlichen Schärfe zu bestimmen; auch wäre die Bildung von Kohlenoxydgas (welches neben kohlen-saurem Gas entsteht, wenn die Menge des Sauerstoffgases unzureichend ist) zu befürchten, wodurch die Analyse zu verwickelt würde.

Am sichersten wird nach Berzelius und Marcet die Zusammensetzung des Schwefelkohlenstoffs auf die Weise bestimmt, dass man eine abgewogene Menge dieser Verbindung *äusserst langsam* in Dämpfen durch eine gläserne Röhre leitet, in welcher Eisenoxyd glüht. Es wird Schwefeleisen gebildet, und kohlen-saures Gas nebst etwas schwefligsaurem Gas entwickelt, welche Gase in einem mit Quecksilber gefüllten Gefäss über Quecksilber aufgefangen werden. Wenn die Zersetzung beendigt ist, bringt man in das Gefäss ein kleines mit Handschuhleder zugebundenes Gläschen, in welchem braunes Bleisuperoxyd sich befindet, dessen Gewicht, sammt dem des Gläschens, bestimmt wurde: das Superoxyd verschluckt das schwefligsaure Gas, indem es mit demselben schwefelsaures Bleioxyd bildet. Ist die Absorption des schwefligsauren Gases beendigt, so bringt man ein anderes, Kalihydrat enthaltendes, ebenfalls sammt dem Hydrat abgewogenes und mit Handschuhleder zugebundenes Gläschen in das Gefäss, wodurch das kohlen-saure Gas absorbirt wird.

Aus der Gewichtszunahme des ersten Gläschens erfährt man die Menge des schwefligsauren Gases, und aus der Gewichtszunahme des zweiten die Menge des kohlen-sauren Gases, und hieraus die in dem schwefligsauren und kohlen-sauren Gas enthaltene Menge von Schwefel und von Kohle. Der grössere Theil des Schwefels, den der zersetzte Schwefelkohlenstoff enthielt, ist nun aber in dem Eisen der Röhre zu suchen. Man löst dieses Gemenge von unzersetztem Eisenoxyd und erzeugtem Schwefeleisen in Königswasser auf, wodurch der Schwefel in Schwefelsäure verwandelt wird, deren Menge aus dem durch salzsauren Baryt niedergeschlagenen schwefelsauren Baryt bestimmt wird. Addirt man die Menge des dieser Schwefelsäure entsprechenden Schwefels zu dem in dem schwefligsauren Gas enthaltenen Schwefel, so erhält man die ganze Menge von Schwefel, welche in der bekannten Menge des zersetzten Schwefelkohlenstoffs enthalten ist u. s. f.

f) Selenverbindungen.

Das Selen ist dem Schwefel so ähnlich, dass über die Bestimmung der Zusammensetzung der Selenverbindungen nur wenig zu bemerken ist.

Auch die Selenmetalle werden, wie die Schwefelmetalle, durch Salpetersäure oder Königswasser oxydirt und aufgelöst, das Selen wird aber hierbei nicht in Selensäure, sondern in selenige Säure verwandelt. Man entfernt die Salpetersäure durch Salzsäure, die man zu der Flüssigkeit, welche erwärmt und eingedampft wird, nach und nach zusetzt, wobei Chlor und salpetrige Säure entweicht; bemerkt man zuletzt an der erwärmten Flüssigkeit blos noch den Geruch der Salzsäure, so ist alle Salpetersäure verjagt. Man schlägt dann das Selen durch schweflige Säure, die man am besten in Form von schwefligsaurem Ammoniak anwendet, nieder, indem man die Flüssigkeit bis zum gelinden

Kochen erwärmt; die Salzsäure treibt aus diesem Salz die schweflige Säure aus, welche durch den Sauerstoff der selenigen Säure in Schwefelsäure verwandelt wird und dadurch das Selen reducirt niederschlägt; die Flüssigkeit muss daher immer freie Salzsäure enthalten. Würde die Salpetersäure nicht vorher entfernt werden, so würde die schweflige Säure durch den Sauerstoff der Salpetersäure zu Schwefelsäure oxydirt werden, die selenige Säure daher durch dieselbe nicht zersetzt werden können. Die Menge des Oxyds kann dann noch ausserdem bestimmt, und aus derselben die Menge des mit dem Selen verbundenen Metalls gefunden werden.

Das der selenigen Säure entsprechende Chlorselen wird durch Wasser in Selen, selenige Säure und Salzsäure zersetzt. Man bestimmt zuerst die Menge des ausgeschiedenen Selens, hierauf die Menge des Chlors der Salzsäure durch salpetersaures Silber, und schlägt zuletzt das Selen der selenigen Säure durch schwefligsaures Ammoniak nieder u. s. f.

g) *Kohlenstoffverbindungen.*

Es ist bereits gezeigt worden, wie die Zusammensetzung der Verbindungen des Kohlenstoffs mit Sauerstoff, Wasserstoff, Chlor und Schwefel bestimmt werden kann.

Die Zusammensetzung der Verbindung des Kohlenstoffs mit Stickstoff, des Cyans, lässt sich sehr leicht aus dem relativen Volumen des kohlen-sauren Gases und des Stick-gases bestimmen, welche das Cyangas bei seiner Zersetzung durch glühendes Kupferoxyd liefert. Man leitet Cyangas über glühendes Kupferoxyd, fängt das durch die Zersetzung desselben erzeugte Gas in einer graduirten Röhre über Quecksilber auf, lässt das kohlen-saure Gas von Kalihydrat absorbiren, und bestimmt so das Volumen des kohlen-sauren Gases und damit die Menge der Kohle. Das nicht absorbirte Gas ist Stickgas, aus dessen Volumen man die Menge des Stickstoffs erfährt.

Von den Verbindungen des Kohlenstoffs mit Metallen

sind besonders die mit Eisen interessant, und es ist oft in technischer Hinsicht sehr wichtig, die Menge der mit Eisen (Gusseisen, Stahl) verbundenen Kohle mit Genauigkeit bestimmen zu können. Dieses darf nicht auf die Weise geschehen, dass man das Eisen in Säuren auflöst, welche Wasserstoff entwickeln, weil der Wasserstoff in seinem status nascens mit einem Theil der Kohle theils zu Kohlenwasserstoffgas, theils zu einem flüchtigen Oel sich verbindet, mithin die unaufgelöst bleibende Kohle nicht den ganzen Kohlegehalt des Eisens darstellt. Man muss daher das Eisen auf eine solche Weise auflösen und damit von der Kohle abscheiden, dass kein Wasserstoffgas sich entwickeln kann. Dieses kann theils dadurch geschehen, dass man das Eisen mit Chlor, Brom oder Jod behandelt, welche unter diesen Umständen nur mit dem Eisen sich verbinden und mit demselben in Wasser lösliche Verbindungen bilden, theils dadurch, dass man bloß das Eisen, nicht die Kohle, mit Sauerstoff verbindet, und hierauf das gebildete Eisenoxyd in Salzsäure löst, wobei dann also keine Wasserstoffgas-Entwicklung statt finden kann.

1) Man leitet trockenes Chlorgas über das kohlehaltige Eisen und bringt letzteres zum Glühen, sobald der Apparat ganz mit Chlorgas erfüllt ist. Es bildet sich Eisenchlorid, welches sich verflüchtigt, und die Kohle bleibt zurück und wird gewogen.

2) Man kann das Chlor auch in der Form von Chlorsilber auf das Eisen einwirken lassen. Auf 1 Th. kohlehaltiges Eisen nimmt man ungefähr 6 Th. geschmolzenes Chlorsilber; legt das Eisen auf das Chlorsilber in ein zu verschliessendes Gefäß und setzt Wasser zu. Das Chlor tritt an das Eisen, welches sich als Chloreisen im Wasser löst, während die ausgeschiedene Kohle auf den reducirten Silberkuchen sich absetzt, und leicht davon abgeschlämmt werden kann. Die Zersetzung erfolgt schneller, wenn man

ein paar Tropfen Salzsäure zusetzt, nur darf nicht so viel Säure zugesetzt werden, dass sie Wasserstoffgas mit dem Eisen entwickelt.

3) Schneller als durch Chlor, lässt sich die Zersetzung des kohlehaltigen Eisens durch Brom bewerkstelligen, weil man dieses in tropfbar-flüssiger Form anwenden kann, und keine Wärme zu Hilfe zu nehmen braucht; das Eisen muss dann aber verkleinert angewandt werden. Es ist in diesem Fall nicht zu befürchten, dass ein Theil der Kohle verbrenne, wie dieses bei Anwendung von gasförmigem Chlor, das man über das glühende Eisen leitet, sich ereignen könnte, sofern dem Gas noch etwas atmosphärische Luft beigegeben wäre. — Man könnte sich auch des Jods statt des Broms bedienen; es wirkt jedoch viel schwächer und langsamer ein.

4) Man lässt das zerkleinerte und mit Wasser beständig feucht erhaltene Eisen in einer grösseren Porzellanschale längere Zeit an der Luft stehen. Hierbei oxydiren sich das Eisen und das in demselben enthaltene Silicium *blos durch den Sauerstoff der Luft*, nicht durch den des Wassers, denn es wird kein Wasserstoffgas entwickelt; die Oxydation wird durch Zusatz von etwas Kochsalz, das keine Wasserstoffgasentwicklung veranlasst, bedeutend beschleunigt. Man schlämmt von Zeit zu Zeit das gebildete Eisenoxydhydrat von dem noch nicht oxydirten Eisen ab, und wenn alles Eisen oxydirt ist, werden sämtliche Flüssigkeiten und Eisenoxydabsätze mit überschüssiger Salzsäure versetzt, bis beinahe zur Trockenheit abgedampft, und der aus Kohle und Kieselsäure bestehende Rückstand mit Salzsäure behandelt und ausgewaschen. Er wird hierauf bei abgehaltener Luft erhitzt und gewogen, dann in einem Platintiegel beim Zutritt der Luft geblüht, wobei die Kohle verbrennt, und wieder gewogen. Aus dem Gewichtsverlust erfährt man die Menge der Kohle, und das, was zurückbleibt, ist Kie-

selsäure. Sollte diese durch etwas nicht verbrannten Graphit verunreinigt erscheinen, so löst man sie in Kalilauge auf und bestimmt die Menge des Graphits u. s. f. — Dieser Graphit ist nichts Anderes, als reine krystallisirte Kohle, welche nur mechanisch mit dem Eisen verbunden war. Löst man graues Gusseisen in mit etwas Salzsäure versetzter Salpetersäure auf, so scheidet sich die *chemisch* mit dem Eisen verbundene Kohle als eine dem Moder ähnliche extractivstoffartige Masse mit der bloß *mechanisch* verbundenen Kohle (Graphit) ans. Behandelt man die Masse mit wässerigem Kali, so löst sich die extractivstoffartige Kohle nebst etwa beigemengter Kieselsäure, nicht aber der Graphit, auf.

Welcher Methode man sich aber auch zur Abscheidung der Kohle aus dem kohlehaltigen Eisen bedienen mag, so ist die Kohle nach Berzelius nicht reine Kohle, sondern enthält noch Wasserstoff und Sauerstoff. Man sollte sie daher auf die bei der Zersetzung organischer Verbindungen übliche Weise in Kohlensäure verwandeln, und aus dieser erst die Menge der reinen Kohle bestimmen.

Dieses kann nun aber auch *unmittelbar* auf die Weise geschehen, dass man durch das glühende kohlehaltige Eisen langsam einen Strom von Sauerstoffgas leitet, wodurch das Eisen in Oxyd-Oxydul, die Kohle aber in kohlen-saures Gas verwandelt wird. Wird dieses in Kalk- oder Barytwasser aufgefangen, so lässt sich aus der Menge des gebildeten kohlen-sauren Salzes die der Kohle bestimmen.

2) *Bestimmung der Zusammensetzung der sogenannten organischen Verbindungen.*

Die 4 Elemente: Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff gehen fast ausschliessend in die Zusammensetzung der sogenannten organischen Verbindungen ein; ich werde daher hier die Methoden der Analyse der aus den genannten 4 Elementen bestehenden Verbindungen angeben,

wobei es natürlich ganz gleichgültig ist, ob solche Verbindungen wirklich unter dem Einfluss der Lebenskraft erzeugt worden sind oder nicht.

Zu einer aus Kohlenstoff und Wasserstoff, oder aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, oder aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff bestehenden Verbindung, können auch noch andere nicht metallische Elemente, wie Chlor, Brom, Jod, Schwefel hinzutreten, und es muss gezeigt werden, wie auch diese Elemente quantitativ sich bestimmen lassen. So haben wir z. B. gesehen, dass der Schwefel in die Zusammensetzung einiger flüchtigen Oele eingeht, dass das Chlor, Brom, Jod, mit Kohlenstoff und Wasserstoff Aether bilden u. s. f. Es wird daher hier überhaupt von der Analyse von Verbindungen die Rede seyn, die entweder aus Kohlenstoff und Wasserstoff, oder aus Kohlenstoff und Stickstoff (Cyan), oder aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, oder aus Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff, oder aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff, oder aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff bestehen, und die in ihre Zusammensetzung noch überdiess Chlor, Brom, Jod, Schwefel aufnehmen können. Solche Verbindungen nennen wir, sofern sie am häufigsten unter dem Einfluss der Lebenskraft erzeugt werden, oder aus der Zersetzung von unter dem Einfluss der Lebenskraft erzeugten Verbindungen hervorgehen, der Kürze wegen *organische Verbindungen*. Man pflegt sie den Verbindungen *erster Ordnung* beizuzählen, sofern man von ihnen annimmt, dass sie nicht aus andern Verbindungen hervorgehen, sondern *unmittelbare* Verbindungen aller in ihnen vorkommender Elementarstoffe seyen. — Uebrigens haben wir gesehen, dass man angefangen hat, sehr viele dieser Verbindungen als binäre Verbindungen zweiter Ordnung in Anspruch zu nehmen, und es würde daher, wenn diese Ansicht auf alle sogenannte organische Verbindungen ausgedehnt werden sollte,

gar kein Unterschied zwischen organischen und unorganischen Verbindungen mehr statt finden.

Es ist wohl kaum nöthig, darauf aufmerksam zu machen, dass die Bestimmung der Zusammensetzung solcher aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff u. s. f. bestehenden Verbindungen von der grössten Wichtigkeit ist. Nur mittelst einer genauen quantitativen Analyse solcher Verbindungen werden wir in den Stand gesetzt, von den unendlich mannigfaltigen Metamorphosen Rechenschaft abzulegen, welche die organischen Verbindungen unter verschiedenen Umständen erleiden; nur allein von solchen Elementaranalysen kann die Physiologie wirkliche Bereicherungen erwarten, denn der Stoffwechsel, der in dem lebendigen Organismus beständig statt findet, kann nur mittelst dieser Elementaranalyse verfolgt und controlirt werden.

Es ist nicht möglich, solche organische Verbindungen auf die Weise zu zersetzen, dass alle in die Zusammensetzung eingehenden Elemente, also der Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff u. s. f. *isolirt* erhalten und in diesem isolirten Zustand gewogen oder gemessen würden, wie z. B. das Quecksilberoxyd in metallisches Quecksilber und Sauerstoffgas zersetzt werden kann; denn bei jedem Versuch, solche Verbindungen zu zersetzen, entstehen neue binäre, zum Theil auch ternäre oder quaternäre Verbindungen. In früheren Zeiten hatte man sich zum Theil der trockenen Destillation bedient, um über die Zusammensetzung der nicht flüchtigen organischen Verbindungen Aufschlüsse zu erhalten; es konnten aber auf diese Weise unmöglich befriedigende Resultate gewonnen werden, sofern theils neue ternäre oder quaternäre Verbindungen von unbekannter Zusammensetzung, theils Gasgemenge (kohlen-saures-, Kohlenoxyd-, Kohlenwasserstoff-Gas, Stickgas) gebildet werden, deren genaue Analyse ebenfalls höchst schwierig, ja ganz unausführbar seyn würde.

Es bleibt daher, um die Zusammensetzung solcher Verbindungen kennen zu lernen, kein anderer Ausweg, als dass man dieselben so zersetzt, dass ihre Elemente in lauter binären Verbindungen auftreten, deren Zusammensetzung bekannt ist, und deren Menge genau bestimmt werden kann. Dieses ist in Beziehung auf den Kohlenstoff und Wasserstoff mittelst einer *vollständigen Verbrennung durch Sauerstoff* möglich, wodurch diese Elemente in Kohlensäure und Wasser verwandelt werden, aus deren Menge und bekannter Zusammensetzung die Menge des in einer organischen Verbindung enthaltenen Kohlenstoffs und Wasserstoffs mit aller Schärfe gefunden wird. Was aber den in so geringem Grade brennbaren Stickstoff einer organischen Verbindung betrifft, so muss die Oxydation (Verbrennung) desselben gerade auf das Sorgfältigste vermieden werden, weil sie doch nie vollständig seyn, und man nur ein Gemenge von Stickgas, Stickoxydgas, salpetrigsaurem Dampf u. s. f. erhalten würde, woraus die Menge des Stickstoffs unmöglich mit der erforderlichen Schärfe bestimmt werden könnte; desswegen gehört auch die genaue Bestimmung des Stickstoffgehalts zu den grössten Schwierigkeiten, die bei Analysen solcher Art vorkommen.

Die meisten dieser Verbindungen enthalten Sauerstoff, welcher selbst zur Verbrennung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs derselben zu Kohlensäure und Wasser verwendet wird, hierzu aber (vergl. S. 434.) nicht hinreicht. Die Menge dieses Sauerstoffs könnte aus der Menge der Kohlensäure und des Wassers und aus derjenigen Menge von Sauerstoff bestimmt werden, welche zu dem Sauerstoff, den die organische Substanz selbst enthält, noch hinzugefügt werden muss, um ihren Kohlenstoff und Wasserstoff zu Kohlensäure und Wasser zu verbrennen, denn wenn man von dem Sauerstoff der gebildeten Kohlensäure und des gebildeten Wassers jene noch hinzuzufügende Sauerstoffmenge ab-

zieht, so erhält man die Menge des in der organischen Substanz selbst enthaltenen Sauerstoffs. Gewöhnlich bestimmt man jedoch den Sauerstoffgehalt einer organischen Verbindung nicht direct, sondern dadurch, dass man die Summe der Gewichte des Kohlenstoffs und Wasserstoffs (welche aus der Menge der Kohlensäure und des Wassers gefunden werden) und des Stickstoffs von dem Gewicht der analysirten organischen Verbindung abzieht. Enthält eine organische Verbindung gar keinen Sauerstoff, so ist die Summe der durch die Analyse gefundenen Gewichte des Kohlenstoffs und Wasserstoffs, oder des Kohlenstoffs, Wasserstoffs und Stickstoffs und s. s. f., dem zur Zersetzung verwendeten Gewicht der Substanz gleich.

Die Verbrennung selbst kann auf dreierlei Weise bewerkstelligt werden. 1) Indem man die organische Verbindung in Sauerstoffgas erhitzt; 2) indem man sie mit einem Körper mengt und erhitzt, welcher in höherer Temperatur Sauerstoffgas entwickelt; 3) indem man sie mit einem oxydirten Körper erhitzt, der zwar in höherer Temperatur kein Sauerstoffgas entwickelt, aber wenn er mit der organischen Verbindung gemengt und erhitzt wird, Sauerstoff an den Kohlenstoff und Wasserstoff derselben abtritt, so dass diese zu Kohlensäure und Wasser oxydirt werden.

1) Bei Anwendung der ersten Methode wird, *wenn die organische Verbindung keinen Stickstoff enthält*, aus dem Gewicht derselben, dem Volumen des erzeugten Gases verglichen mit dem Volumen des Sauerstoffgases, in welchem die Verbrennung vorgenommen wird, und aus der Menge der gebildeten Kohlensäure die Zusammensetzung der organischen Verbindung bestimmt.

Da das Sauerstoffgas sein Volumen nicht ändert, wenn es sich in kohlenstoffsäures Gas verwandelt, so wird, *wenn die organische Verbindung den Sauerstoff und Wasserstoff genau in dem zur Wasserbildung erforderlichen Verhältniss enthält*,

mithin als eine Verbindung von Kohle und Wasser betrachtet werden kann, das Volumen des Sauerstoffgases dadurch, dass es durch die Verbrennung der organischen Verbindung theilweise in kohlen-saures Gas verwandelt wird, keine Veränderung erleiden, denn es wird in diesem Fall nur so viel Sauerstoffgas verzehrt, als zur Oxydation der Kohle zu kohlen-saurem Gas erfordert wird; bestimmt man daher die Menge der Kohle aus der erzeugten Kohlensäure, so hat man blos das so gefundene Gewicht der Kohle von dem Gewicht der verbrannten organischen Verbindung abzuziehen, um das Gewicht des Wassers, d. h. des Wasserstoffs und Sauerstoffs zu bestimmen, welche in einem gegebenen Gewicht der organischen Verbindung enthalten sind.

Hat dagegen das Gasvolumen durch die Verbrennung eine *Verminderung* erlitten, so kann diese blos davon her-rühren, dass die organische Verbindung entweder gar kei-nen Sauerstoff, oder doch nicht so viel Sauerstoff enthält, als erfordert wird, um mit ihrem ganzen Wasserstoffgehalt Was-ser zu bilden. Die organische Substanz kann daher in diesem Fall entweder als eine Verbindung von Kohle und Wasserstoff, oder als eine Verbindung von Kohle, Wasser und Wasser-stoff betrachtet werden, und eine gewisse Menge des zuge-setzten Sauerstoffgases musste zur Oxydation des Wasser-stoffs oder doch eines Theils des Wasserstoffs der organi-schen Substanz verwendet werden. Da somit die nach der Verbrennung sich ergebende Volumensverminderung von ver-zehrtem Sauerstoffgas herrührt, welches mit Wasserstoff der organischen Verbindung Wasser bildete, so wird man die Menge dieses Wasserstoffs aus der beobachteten Grösse der Volumensverminderung und der bekannten Zusammensetzung des Wassers finden. Addirt man nun das Gewicht dieses Wasserstoffs zu dem aus der gebildeten Kohlensäure bestimm-ten Gewicht der Kohle, und findet sich dann die Summe dieser Gewichte dem Gewicht der organischen Verbindung gleich, so

enthält diese letztere keinen Sauerstoff; ist dagegen jene Summe kleiner als dieses Gewicht, so gibt die Differenz beider das Gewicht des Wassers an, welches die organische Verbindung neben Kohle und überschüssigem Wasserstoff enthält. Man findet also, wie viel Kohle, Wasser und Wasserstoff, oder wie viel Kohle, Wasserstoff und Sauerstoff die organische Substanz enthält.

Auf eine ganz ähnliche Weise findet man aus den oben angeführten Datis die Zusammensetzung einer organischen Verbindung, deren Verbrennung in Sauerstoffgas eine *Volumensvermehrung* im Gefolge hat. In diesem Fall enthält die organische Verbindung *mehr Sauerstoff, als zur Oxydation ihres Wasserstoffs erfordert wird*, und dieser überschüssige Sauerstoff erzeugt mit einem Theil der Kohle der organischen Verbindung kohlen-saures Gas, wodurch die *Volumensvermehrung* des Gases nach der Verbrennung hervor gebracht wird; die organische Substanz kann daher als eine Verbindung von Kohle und Sauerstoff, oder von Kohle, Wasser und überschüssigem Sauerstoff betrachtet werden. Ihr Sauerstoffgehalt besteht daher a) in diesem überschüssigem Sauerstoff, dessen Menge aus dem Unterschied des Gasvolumens vor und nach der Verbrennung unmittelbar bestimmt wird, b) aus demjenigen Sauerstoff, welcher mit dem Wasserstoff der organischen Verbindung (sofern überhaupt Wasserstoff einen Bestandtheil derselben ausmacht) Wasser bildet, und dessen Menge man findet, wenn man das Gewicht der Kohle nebst dem Gewicht des Sauerstoffs n°. a. von dem Gewicht der organischen Verbindung abzieht. Der Unterschied beider Gewichte entspricht dem Gewicht von Wasser, welches der ganze Wasserstoffgehalt der organischen Verbindung mit dieser zweiten Sauerstoffportion derselben bildet; man erfährt daher zunächst die Menge von Kohlenstoff, Sauerstoff und Wasser, oder also die Menge von Kohlenstoff, Sauerstoff

und Wasserstoff, welche die organische Verbindung enthält. Sollte das Gewicht der Kohle sammt dem Gewicht des Sauerstoffs n^o. a. dem Gewicht der organischen Verbindung gleich seyn, so würde hieraus folgen, dass letztere gar keinen Wasserstoff enthält.

Wir haben bisher den Fall betrachtet, wo die organische Verbindung blos Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, aber keinen Stickstoff enthält. Sollte sie auch noch *Stickstoff* enthalten, so würde nicht nur dann, wenn sie ebenso viel oder mehr Sauerstoff enthält als erfordert wird, um mit ihrem Wasserstoff Wasser zu erzeugen, das Verbrennen der Substanz in Sauerstoffgas eine Volumensvermehrung des Gases im Gefolge haben, sondern es würde dieses, wenn nur ihr Stickstoffgehalt verglichen mit ihrem Wasserstoffgehalt nicht gar zu gering ist, selbst dann noch der Fall seyn können, wenn die Verbindung mehr Wasserstoff in Vergleich mit Sauerstoff enthält, als zur Bildung von Wasser erfordert wird, mithin aus dieser Ursache durch die Verbrennung eine Volumensverminderung herbeigeführt werden müsste, wenn diese nicht durch die Entwicklung von Stickgas mehr als aufgewogen würde.

Eine solche stickstoffhaltige organische Verbindung nun wird mittelst derselben Methode, wie eine stickstofffreie, analysirt werden können. Man wird zuerst das durch die Verbrennung erhaltene Gasvolumen messen, hierauf die Menge des gebildeten kohlen-sauren Gases, und endlich das Volumen des Stickgases in dem rückständigen Gas bestimmen, woraus mithin der Kohlenstoff- und Stickstoffgehalt der organischen Verbindung gefunden wird. Man zieht dann das Volumen des Stickgases von dem durch die Verbrennung gebildeten Gasvolumen ab und findet auf diese Weise (ganz wie bei einer stickstofffreien Verbindung), ob und wie viel die organische Verbindung mehr Sauerstoff oder mehr Wasserstoff enthält, als erfordert wird, um mit ihrem Wasserstoff oder Sauerstoff Wasser zu bilden. Wird dann das so bestimmte

Gewicht der Kohle, des Stickstoffs und des überschüssigen Sauerstoffs oder Wasserstoffs von dem der Analyse unterworfenen Gewicht der Substanz abgezogen, so findet man die Menge von Wasserstoff und Sauerstoff, welche die organische Verbindung in dem zur Wasserbildung erforderlichen Verhältniss noch weiter enthält. — Da übrigens die Bildung von Salpetergas, mithin von salpetriger Säure, nicht vermieden werden kann, so kann diese Methode bei stickstoffhaltigen organischen Verbindungen keine genaue Resultate geben.

2) Bei Anwendung der zweiten Methode wird die organische Verbindung mit einem Körper gemengt, welcher in höherer Temperatur Sauerstoffgas entwickelt. Man hat sich hierzu des chlorsauren Kalis bedient, welches kein Wasser enthält, und auch, wenn es geschmolzen und gepulvert wird, keine besondere Neigung hat, hygroskopische Feuchtigkeit anzuziehen. Gaylussac und Thénard verfahren dabei auf folgende Weise. Man bestimmt zuerst das Volumen des Sauerstoffgases, das geschmolzenes und gepulvertes chlorsaures Kali bei seiner Verwandlung in Chlorkalium durch Erhitzen bis zum Glühen liefert. Eine bestimmte (überschüssige) Menge dieses Salzes wird hierauf mit einer gleichfalls bestimmten Menge der organischen Verbindung gemengt, und in einem besonderen Apparat erhitzt, wobei das Volumen des entwickelten Gases gemessen und sein Gehalt an kohlen-saurem Gas und Sauerstoffgas bestimmt wird. Beträgt nun das entwickelte freie Sauerstoffgas nebst dem Sauerstoff des kohlen-sauren Gases, folglich überhaupt das Volumen des entwickelten Gases, so viel als das Volumen des Sauerstoffgases, welches das chlorsaure Kali für sich entwickelt haben würde, so ist es klar, dass die organische Verbindung den Sauerstoff und Wasserstoff in demselben Verhältniss enthält, wie das Wasser; ist aber das Volumen des entwickelten Gases grösser oder kleiner als das Sauerstoff-

stoffvolumen, welches das chlorsaure Kali für sich geliefert haben würde, so enthält die organische Verbindung im ersteren Fall mehr, im letzteren weniger Sauerstoff, als erfordert wird, um mit ihrem Wasserstoff Wasser zu erzeugen, und man findet aus diesen Datis die Zusammensetzung der organischen Verbindung ganz auf dieselbe Weise, wie bei der unter n^o. I. angeführten Methode, denn auch hier wird eigentlich, wie dort, die organische Verbindung in einem bekannten Volumen von Sauerstoffgas verbrannt. — Damit man auf das in dem Apparat zurückbleibende Gas keine Rücksicht zu nehmen brauche, werden einige Portionen desselben Gemenges von chlorsaurem Kali und organischer Verbindung in dem Apparat vorher abgebrannt, ehe die eigentliche Analyse vorgenommen wird; der Apparat ist daher nach beendigter Analyse mit demselben Gasgemenge angefüllt, welches er vor der Analyse enthielt.

Berzelius hat diese Methode dadurch wesentlich verbessert, dass er die Menge des gebildeten Wassers, und somit die Menge des Wasserstoffs direct bestimmt; man hat dann nicht nöthig, die Menge des Sauerstoffgases, welche das chlorsaure Kali für sich entwickeln würde, so wie die Menge des Sauerstoffgases, welche nach der Verbrennung übrig bleibt, zu bestimmen, mithin überhaupt nicht nöthig, die Menge des chlorsauren Kalis mit Genauigkeit zu bestimmen, denn aus der Menge der Kohle und des Wasserstoffs und dem bekannten Gewicht der organischen Verbindung findet man die Menge von Sauerstoff, welche letztere enthält.

Schon Gay-lussac und Thénard, noch mehr aber Berzelius erhielten mittelst dieser Methode bei *stickstofffreien* organischen Verbindungen sehr genaue Resultate; bei stickstoffhaltigen Verbindungen ist sie aus den schon angeführten Gründen nicht gut anwendbar und durch die nun anzuführende dritte Methode überhaupt ganz verdrängt worden. Ich habe es daher auch nicht für nöthig gehalten, die Ap-

parate, deren sich dabei Gay-lussac und Thénard und Berzelius bedient haben, genauer zu beschreiben.

3) Bei Anwendung der dritten Methode wird die organische Verbindung mit einem bedeutenden Ueberschuss von Kupferoxyd gemengt und geglüht; ein Theil des Oxyds verwandelt sich hierbei in Metall, indem es an den Wasserstoff und Kohlenstoff der organischen Verbindung seinen Sauerstoff abtritt, um diese Elemente zu Wasser und Kohlensäure zu oxydiren. Enthält die organische Verbindung selbst keinen Sauerstoff, so werden die genannten Elemente bloß durch den Sauerstoff des Kupferoxyds oxydirt; enthält sie aber selbst Sauerstoff (dessen Menge (vergl. S. 434.) nie hinreicht, um ihren Wasserstoff zu Wasser und zugleich ihren Kohlenstoff zu Kohlensäure zu oxydiren), so hat das Kupferoxyd nur so viel Sauerstoff zu liefern, als der Wasserstoff und Kohlenstoff der organischen Verbindung ausser derjenigen Sauerstoffmenge, mit welcher sie bereits verbunden sind, für ihre Oxydation zu Wasser und Kohlensäure noch weiter bedürfen. Das Wasser und die Kohlensäure nun, welche bei dieser Verbrennung der organischen Verbindung erzeugt werden, und welche das glühende Kupferoxyd nicht zurückzuhalten und mit sich zu verbinden vermag, werden beide einzeln für sich ihrem Gewicht nach bestimmt, und hieraus die Menge des in der organischen Substanz enthaltenen Kohlenstoffs und Wasserstoffs gefunden; die Menge ihres Sauerstoffs ergibt sich aus dem Gewichtsunterschied der organischen Verbindung einerseits, und der Summe der Gewichte des Kohlenstoffs und Wasserstoffs andererseits. — Enthält die organische Substanz Stickstoff, so wird die Menge desselben aus dem *Volumen* des entwickelten Stickgases bestimmt, wobei alle Sorgfalt darauf zu richten ist, dass nicht ein Theil dieses Stickstoffs mit Sauerstoff oder Wasserstoff Verbindungen eingehe; die Menge des in der organischen Verbindung ent-

haltenen Sauerstoffs findet man dann, wenn die Summe der Gewichte des Wasserstoffs, Kohlenstoffs und Stickstoffs von dem der Analyse unterworfenen Gewicht der organischen Verbindung abgezogen wird.

Wie man bei der Bestimmung des Stickstoffs verfährt, wird später gezeigt werden. Der Apparat, dessen sich Liebig zur Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs bedient, wobei zunächst ein etwaiger Stickstoffgehalt unberücksichtigt bleibt, ist folgender.



Die organische Verbindung wird mit Kupferoxyd gemengt in eine an einem Ende offene gläserne Röhre *a* gebracht, welche in einem länglichten Ofen erhitzt wird. Diese Röhre wird zunächst in Verbindung gesetzt mit einer zweiten, gröblich gepulvertes Chlorcalcium enthaltenden Röhre *c*, welche zur Aufnahme des gebildeten Wassers bestimmt ist. Diese zweite Röhre endlich steht in Verbindung mit einem aus Glas vor der Lampe geblasenen Apparat *d*, welcher eine concentrirte Kalilösung enthält und die Bestimmung hat, die durch die Verbrennung der organischen Verbindung gebildete Kohlensäure vollständig aufzunehmen. Sowohl die Röhre mit Chlorcalcium, als der Apparat mit der Kalilösung werden vor und nach dem Versuch gewogen, und aus der Gewichtszunahme, welche sie erfahren, die Menge des gebildeten Wassers und der Kohlensäure, und hieraus die Menge des in der organischen Verbindung enthaltenen Wasserstoffs und Kohlenstoffs gefunden.

Ueber die einzelnen Theile dieses Apparats ist noch Folgendes zu bemerken.

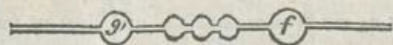
Ofen. Der kleine länglichte Verbrennungsofen ist aus Eisenblech gemacht, hinten offen und vornen durch eine Wand geschlossen, welche ein Loch enthält, durch das die Verbrennungsröhre hindurchgeht. Unten befindet sich ein Rost, auf welchem kleine, mit Einschnitten versehene Eisenbleche angebracht sind, welche der Verbrennungsröhre als Unterlagen dienen. Der Ofen steht nicht ganz horizontal, sondern ist nach hinten durch eine Unterlage etwas erhöht. — Dumas bedient sich eines länglichten Ofens aus Thon, eines solchen, wie ihn die Büglerinnen in Paris zum Erhitzen der Bügeleisen anwenden. Die Luftlöcher müssen aber mit Thon zugestopft werden, und die zur Aufnahme der Kohlen bestimmte Höhlung wird bis an die Ränder des Ofens mit Asche angefüllt. Ein Rost aus Eisendraht ruht auf dieser Aschenbette auf; dieser Rost ist mit 8—10 Bögen von starkem Eisendraht versehen, welche der Verbrennungsröhre als Unterlage dienen, so dass diese in einer Entfernung von $1\frac{1}{2}$ Zoll über dem Rost sich befindet. Bei dieser Vorrichtung werden falsche Luftströme, so wie eine Wärmestrahlung von den Wandungen her vermieden, und man hat die Regulirung der Hitze ganz in seiner Gewalt.

Verbrennungsröhre. (a) Ihre Länge beträgt ungefähr 18—20 Zoll, ihre Weite $4\frac{1}{2}$ bis 5 Lin. Sie muss Rothglühhitze aushalten, ohne zu schmelzen oder zusammenzusinken, daher aus starkem, schwerschmelzbarem Kaliglas seyn. An ihrem verschlossenen Ende ist sie zu einer in die Höhe stehenden Spitze *b* ausgezogen. Diese wird nach beendigter Verbrennung abgekneipt, um das in der Verbrennungsröhre und in der Chlorcalciumröhre zurückbleibende kohlen saure Gas aussaugen und in den Kaliapparat, in welchem es verschluckt wird, leiten zu können.

Chlorcalciumröhre. (c) Diese wird mit der Verbrennungsröhre durch einen Kork in Verbindung gesetzt. Bei wasserstoffreichen Substanzen ist es nöthig, sie mit einer Kugel versehen anzuwenden, damit das gebildete Wasser

gehörig zurückgehalten werde und nicht aus der Röhre ausfließen könne. Vor das (gröblich gepulverte) Chlorcalcium wird zu beiden Seiten etwas Baumwolle gelegt. Wasser das sich etwa am vordern Ende der Verbrennungsröhre ansammelt, wird mittelst einer Weingeistlampe in die Chlorcalciumröhre getrieben.

Kaliapparat. (d) Dieser wird mit der Chlorcalciumröhre durch eine Kautschuckröhre in Verbindung gesetzt. Er wird aus einem starken Glasrohr gemacht, an welchem in der Mitte drei, und in einiger Entfernung davon noch 2



weitere Kugeln ausgeblasen werden, von denen die eine *f*, welche

der Chlorcalciumröhre am nächsten liegt, grösser ist als die andere *g'*, damit wenn die Verbrennung beendigt, und der grösste Theil des gebildeten kohlen-sauren Gases durch die Kalilösung verschluckt worden ist, diese letztere nicht durch den Druck der äusseren Luft in die Chlorcalciumröhre zurückgedrückt werden könne; der Apparat wird dann so gebogen, wie es in der Figur zu sehen ist. Die Kalilösung wird sehr concentrirt angewendet; man bereitet sie aus 1 Th. geschmolzenem Kalihydrat und 2 Th. Wasser. — Mittelst dieser Vorrichtung kommt das kohlen-saure Gas in vielfache Berührung mit der Kalilösung und wird von derselben vollständig verschluckt.

Endlich wird noch der Kaliapparat durch eine Kautschuckröhre mit einer gläsernen Röhre *e* in Verbindung gesetzt, mittelst welcher man, nach beendigter Verbrennung und nachdem die Spitze bei *b* abgekneipt worden, indem man an ihr mit den trockenen Lippen eine kurze Zeit saugt, eine gewisse Menge Luft durch den Kaliapparat hindurchzieht, damit das in der Verbrennungsröhre und der Chlorcalciumröhre zurückgebliebene kohlen-saure Gas gleichfalls von

der Kalilösung verschluckt werde, wobei zugleich auch in der ersteren etwa zurückgebliebenes Wasser in die Chlorcalciumröhre geführt und in derselben zurückgehalten wird. Damit übrigens nicht die an Kohlensäure reiche Luft in der Umgebung der Verbrennungsröhre aufgesogen werde, wird auf die abgekneipte Oeffnung derselben eine $1\frac{1}{2}$ bis 2 Fuss lange, an beiden Enden offene, Röhre aufgesetzt, so dass, ausser der Luft in der Verbrennungsröhre, nur gewöhnliche atmosphärische Luft durch den Kaliapparat hindurch geleitet wird.



Mitscherlich fügt diesem Apparat, anstatt der Röhre *e*, ein weiteres Stück zu, dessen man sich gewöhnlich, wie wir nachher sehen werden, bloß bei der Analyse stickstoffhaltiger organischer Substanzen bedient. An den Kaliapparat wird nemlich mittelst einer Kautschuckröhre eine Röhre *k* befestigt, welche unter einen graduirten Cylinder *l* führt, der in Quecksilber steht. Bevor die Röhre *k* mit dem Kaliapparat verbunden wird, drückt man den Cylinder so tief in das Quecksilber herunter, dass das eine Ende *m* der Röhre, welches $1\frac{1}{2}$ Zoll aus dem Quecksilber herausragt, den Cylinder berührt. Nachdem der Kaliapparat mit der Röhre *k* in Verbindung gesetzt worden, lässt man den Cylinder, indem man das demselben herun- erdrückende Holz höher stellt, so hoch in die Höhe steigen, dass das Quecksilber innerhalb des Cylinders $1\frac{1}{2}$ Zoll höher als ausserhalb steht. Dadurch entsteht in dem ganzen Apparat eine Verdünnung der Luft, so dass, wenn derselbe irgendwo nicht luftdicht hält, die äussere Luft eindringt, und das Quecksilber in dem Cylinder *l* herunterdrückt. Wenn bei diesem Sinken des Quecksilbers Luftblasen durch die Kalilösung heraufsteigen, so ist hieraus ersichtlich, dass zwischen dem Kaliapparat und der Chlorcalciumröhre, oder zwischen dieser und der Verbrennungsröhre die Verbindung nicht luftdicht hält; steigen keine Blasen durch den Kaliapparat, so ist der (in diesem Fall weniger zu

bedeuten habende) Fehler zwischen der Röhre *k* und dem Kaliapparat.

Ausserdem, dass man mittelst dieser weiteren Vorrichtung erkennt, ob der Apparat luftdicht hält oder nicht (was übrigens, wie man später sehen wird, auch ohne diese erkannt werden kann), sollen mit demselben noch folgende weitere Zwecke erreicht werden:

1) Nachdem die (hintere) Spitze der Verbrennungsröhre abgebrochen (vergl. S. 1962.), hat man nicht nöthig, die in derselben so wie in der Chlorcalciumröhre zurückbleibende Kohlensäure aufzusaugen, um sie in den Kaliapparat zu leiten, sondern braucht blos den Cylinder *l* allmählig in die Höhe zu heben: die dadurch bewirkte Luftverdünnung macht, dass atmosphärische Luft an der abgebrochenen Spitze durch den Kaliapparat einströmt, und die Kohlensäure vor sich her in den Kaliapparat treibt. Man muss dann nur, bevor jene Spitze abgebrochen wird, die glühenden Kohlen in der Nähe derselben entfernen, damit reine und nicht eine an Kohlensäure reiche atmosphärische Luft einströme. Man lässt so lange Luft einströmen, bis das Volumen derselben ungefähr doppelt so viel beträgt, als in den Apparat hineingeht.

2) Sollte nicht alle durch die Verbrennung gebildete Kohlensäure von dem Kaliapparat verschluckt worden seyn (was aber wohl nie der Fall ist, wenn die Verbrennung gehörig geleitet wurde), so findet sich dieser nicht absorbirte Theil in dem Cylinder *l* und wird auf folgende Weise bestimmt. Man bricht die Verbindung zwischen dem Cylinder und dem Kaliapparat ab, indem man das eine Ende *m* der Röhre *k* bis unter die Oberfläche des Quecksilbers herunterdrückt. Jetzt bestimmt man den Raum, den die Luft im Cylinder einnimmt, die Temperatur des letzteren und den Barometerstand, und untersucht, ob ein Stückchen feuchtes Kalihydrat eine Volumensverminderung hervorbringt, wobei auf Veränderung der Temperatur und des Barometerdrucks Rücksicht genommen werden muss. Aus der Grösse dieser Volumensverminderung findet man die Menge von Kohlensäure, welche in den Cylinder *l* übergetreten ist.

Bei dieser Methode werden, wie schon angeführt wur-

de, bloß die Chlorcalciumröhre und der Kaliapparat vor und nach der Verbrennung gewogen, und aus der Gewichtszunahme derselben die Menge des Wassers und der Kohlensäure, welche durch die Verbrennung erzeugt werden, und somit die Menge des Wasserstoffs und Kohlenstoffs der organischen Verbindung direct, die Menge des Sauerstoffs aber indirect, d. h. aus dem Ueberschuss des Gewichts der organischen Verbindung über die Summe der Gewichte des Kohlenstoffs und Wasserstoffs, bestimmt. — Würde man auch die Verbrennungsröhre mit ihrem Inhalt vor und nach der Verbrennung wägen, so würde der Gewichtsunterschied der Summe der Gewichte der organischen Verbindung und des von dem Kupferoxyd an dieselbe abgetretenen Sauerstoffs entsprechen, denn diese entweichen in Form von Wasser und von Kohlensäure; man könnte daher auf diese Weise das Gewicht des Sauerstoffs bestimmen, welchen das Kupferoxyd an die brennbaren Elemente der organischen Verbindung abgegeben hat, und würde, wenn man dieses Gewicht von der Sauerstoffmenge abzöge, welche in dem durch die Verbrennung gebildeten Wasser und der Kohlensäure enthalten ist, die Menge von Sauerstoff finden, welche die organische Verbindung selbst enthält. Man hätte sogar in diesem Fall nicht einmal nöthig, die Menge des Wassers besonders zu bestimmen, denn der Gewichtsverlust der Verbrennungsröhre besteht aus der Kohlensäure und dem Wasser, die aus der Verbrennung der organischen Substanz durch den Sauerstoff des Kupferoxyds hervorgehen. Zieht man daher das Gewicht der gebildeten Kohlensäure (deren Menge man dann allein zu bestimmen braucht) von jenem Gewichtsverlust ab, so findet man das Gewicht des von dem Wasserstoff der organischen Substanz erzeugten Wassers, mithin das Gewicht des Wasserstoffs, und, indem man die Summe der Gewichte des Kohlenstoffs und des Wasserstoffs von dem bekannten Gewicht der organischen Verbindung abzieht, auch das Gewicht des Sauerstoffs derselben. — Wird jedoch die Verbrennungsröhre über Kohlen geglüht, so ist es nicht wohl möglich, ihr Gewicht nach der Verbrennung mit hinreichender Schärfe zu bestimmen, man müsste sie daher mittelst einer zu-

sammengesetzten Weingeistlampe erhitzen, wie von Zeise vorgeschlagen worden ist.

Die mechanische Beschaffenheit des zu solchen Verbrennungen gebrauchten Kupferoxyds, welche, bei übrigen gleicher chemischer Beschaffenheit, eine sehr verschiedene seyn kann, ist durchaus nicht gleichgültig; das durch Erhitzen von metallischem Kupfer an der Luft (von Kupferspänen oder Kupferfeile, die man in einer Muffel erhitzt) erhaltene Kupferoxyd besitzt eine grosse Dichtigkeit und ist schwer zu reduciren, die organische Verbindung lässt sich schwierig damit mengen, und es wird, um dieselbe zu verbrennen, eine starke Glühhitze erfordert. Ein solches Oxyd ist daher, zumal bei der Analyse schwierig verbrennbarer organischer Substanzen, nicht wohl anwendbar. Am besten eignet sich das durch Glühen von salpetersaurem Kupferoxyd erhaltene Oxyd; man muss aber das Salz so lange (in einem hessischen Tiegel) glühen, bis es vollständig zersetzt ist, d. h. bis keine Spur von grünen Flecken an dem Rückstand mehr sichtbar ist. Das so dargestellte Oxyd ist aber, zumal wenn es sich von der Verbrennung sehr leicht brennbarer Substanzen handelt, zu wenig dicht, die Verbrennung würde allzu rasch von statten gehen, die Gase würden sich mit zu grosser Schnelligkeit entwickeln und nicht rein seyn. Um diesen Uebelstand zu vermeiden, erhitzt Dumas das Oxyd $\frac{1}{2}$ bis $\frac{3}{4}$ Stunden bis zum Rothglühen, wodurch dasselbe dichter und weniger leicht reducirbar wird. So kann man daher mit dem durch Glühen von salpetersaurem Kupfer dargestellten Oxyd ausreichen. — Die Bereitung des Kupferoxyds durch Glühen von schwefelsaurem Kupferoxyd ist zu verwerfen, weil es in diesem Fall leicht durch basisch-schwefelsaures Kupferoxyd oder durch Schwefelkupfer verunreinigt werden könnte. Ebenso ist die Darstellung dieses Oxyds durch Präcipitation eines Kupfersalzes mittelst eines fixen Alkalis nicht anzurathen, da das Kupferoxyd so leicht etwas Alkali mit sich verbunden zurückhält.

Wenn die Verbrennung der organischen Substanz gehörig von statten gehen soll, so muss in die Verbrennungsröhre, unterhalb und oberhalb der Substanz, Kupferoxyd gelegt, die Substanz selbst aber ebenfalls (sofern es ihre Beschaffenheit zulässt) mit Kupferoxyd gemengt werden. Man schüttet daher $\frac{1}{2}$ —1 Zoll hoch unten in die Röhre Kupferoxyd, dann ein Gemeng von organischer Substanz und Kupferoxyd, auf dieses wieder Kupferoxyd, so dass die Verbrennungsröhre bis auf ungefähr 1 Zoll, der vom offenen Ende derselben an leer bleibt, angefüllt wird. Wenn man aber hierzu blosses pulverförmiges Kupferoxyd anwendet, so geschieht es leicht, dass die sich entwickelnden Gase, welche keinen leichten Durchgang finden, die pulverförmige Masse emporheben und aus der Röhre herausschleudern. Um diesen Uebelstand zu vermeiden, mengt Dumas das Kupferoxyd mit durch Erhitzen in der Muffel oxydirten Kupferspänen, wodurch bewirkt wird, dass die Gase einen leichten Durchgang erhalten, und mit der ganzen Menge des Kupferoxyds in Berührung kommen können. Auf den Boden der Verbrennungsröhre legt er Kupferoxyd, gemengt mit solchen oxydirten Kupferspänen, auf dieses die organische Substanz, gleichfalls mit Kupferoxyd und Spänen gemengt, endlich Kupferoxyd, wieder mit Spänen gemengt. So enthält dann die Verbrennungsröhre gleichsam einen Schwamm von Kupferoxyd, durch dessen sämtliche Theile die Gase ungehindert hindurchgehen können, und die Verbrennung der organischen Substanz ist eine ganz vollkommene.

Mittelt dieses Liebig'schen Apparats können sehr grosse Mengen von organischer Substanz verbrannt werden, da man die Kohlensäure nicht in gasförmigem Zustand aufammelt, sondern das kohlensaure Gas durch Kalilösung verschluckt werden lässt. In den meisten Fällen ist es jedoch hinreichend, $\frac{1}{2}$ Gramm organische Substanz zur Analyse zu

verwenden, weil das Gewicht der Kohlensäure und des Wassers so schon gross genug wird, um mit Genauigkeit bestimmt werden zu können. Nur dann, wenn die Menge des Wasserstoffs und besonders die des Kohlenstoffs sehr gering ist, nimmt man mehr, etwa 1—3 Gramme. Die Menge des bei jeder Verbrennung angewandten Kupferoxyds beträgt 30—40 Gramme; sie variirt übrigens je nach der verschiedenen leichten Verbrennbarkeit der organischen Substanz: ist diese schwer verbrennbar, so nimmt man eine längere Verbrennungsröhre, und vergrössert die auf das Gemeng der organischen Substanz mit Kupferoxyd zu legenden Schicht von reinem Kupferoxyd.

Wir haben nun vor Allem die verschiedenen Modificationen zu betrachten, welche bei dieser Operation eintreten müssen, je nachdem die organische Substanz fest oder flüssig, verdampfbar oder nicht verdampfbar, leicht verdampfbar oder schwer verdampfbar ist.

Ist die organische Substanz fest und nicht flüchtig, so wird eine gewogene Menge derselben in einem reinen warmen Mörser mit, wo möglich warmem, aus salpetersaurem Kupferoxyd dargestelltem Kupferoxyd gemengt, wobei man sich hütet, auf das Gemenge zu hauchen. Ist die Mengung gemacht, so setzt man heisse oxydirte Kupferspäne zu, und schüttet nun das Gemenge auf Rauschgold, das in Form einer Karte geschnitten ist, in die Verbrennungsröhre, nachdem man zuvor eine grosse Menge pulveriges Kupferoxyd mit oxydirten Kupferspänen gemengt in dieselbe gebracht hat; der Mörser wird mehrmals mit reinem Kupferoxyd gut ausgerieben, das dann zum Bedecken der Mengung angewandt wird, so dass von dieser nichts verloren gehen kann u. s. f.

Ist die organische Substanz fest, aber flüchtig, wie z. B. der Campher, so würde es zwecklos seyn, sie mit dem Kupferoxyd zu mengen, da durch die erste Einwirkung der

Hitze die Mengung wieder aufgehoben werden und die Substanz abdestilliren würde. In einem solchen Fall bringt man wieder zuerst Kupferoxyd mit Spänen gemengt in die Röhre, dann lässt man ein Stückchen der Substanz darauf fallen, bringt hierauf von Neuem Kupferoxyd hinein, dann wieder ein Stückchen von der organischen Substanz, und fährt so abwechselnd fort, bis die ganze abgewogene Menge der organischen Substanz in die Verbrennungsröhre gebracht ist, worauf dann noch eine lang ausgedehnte Schicht reinen Kupferoxyds hineingeschüttet wird.

Ist die organische Substanz flüssig, aber wenig oder gar nicht flüchtig, wie z. B. die fetten Oele, so kann man sie in einer Schale von Porzellan wägen, und feines, warmes Kupferoxyd darauf schütten, welches sie bald einschluckt. Man zerreibt dann das Gemenge mit einem Stößer aus Agat, setzt oxydirte Kupferspäne zu, und schüttet das Ganze in das Rohr.

Ist die organische Substanz flüssig und flüchtig, aber nicht in einem hohen Grade flüchtig, siedet sie über 120° und unter 300° , wie z. B. Oxaläther, Terpenthinöl, so würde ein Gewichtsverlust statt finden, wollte man sie mit warmem Kupferoxyd an der Luft zerreiben, und auf der andern Seite würde, wenn man das Kupferoxyd kalt anwendete, dieses Feuchtigkeit anziehen. Dumas bringt daher eine solche Flüssigkeit in eine kleine, an einem Ende offene Röhre, die er in die Verbrennungsröhre hineinschiebt, nachdem letztere zuvor eine $\frac{1}{2}$ bis 1 Zoll lange Schicht von mit oxydirten Kupferspänen gemengtem Kupferoxyd erhalten hat. Auf die kleine Röhre wird dann pulverisirtes Kupferoxyd, theils um die Röhre zu füllen, theils um sie zu umgeben, geschüttet, worauf man, wie gewöhnlich, mit dem Gemeng aus Kupferoxyd und oxydirten Spänen die Röhre vollends anfüllt.

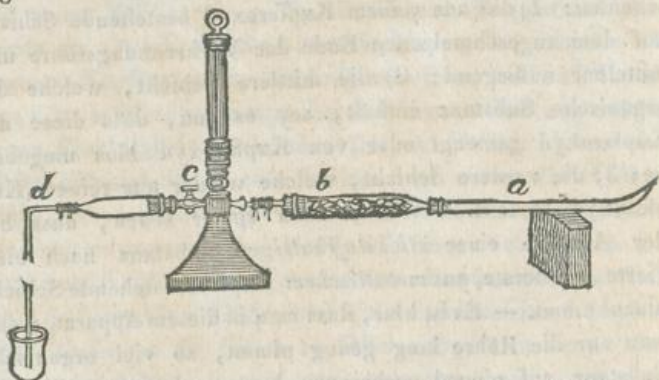
Ist endlich die organische Substanz flüssig und in hohem

Grade flüchtig, wie z. B. Alkohol, Aether u. s. f., so bringt man sie in eine kleine, länglichte Kugel von dünnem Glas mit sehr feiner Spitze auf die Weise, dass man die Glaskugel erwärmt und dann ihre Spitze in die Flüssigkeit taucht, so dass beim Erkalten die Flüssigkeit in die Kugel steigt. Die Kugel wird zuerst leer, und nachher mit der Flüssigkeit angefüllt gewogen, und so das Gewicht der organischen Substanz bestimmt. Man schüttet nun, wie gewöhnlich, in die Verbrennungsröhre 1 bis 2 Zoll hoch ein Gemeng von Kupferoxyd und oxydirten Kupferspänen, und schiebt dann die kleine Glaskugel, ihre offene Spitze nach dem hintern, zugeschmolzenen Ende der Verbrennungsröhre gekehrt, in letztere, schüttet hierauf etwas trockenes, kaltes Kupferoxyd hinein, und füllt sie dann mit dem gewöhnlichen Gemeng von Kupferoxyd und oxydirten Spänen, das nach Umständen mehr oder weniger erwärmt seyn darf, vollends an.

Es lassen sich demnach, wenn eine stickstofffreie organische Verbindung mittelst Kupferoxyd verbrannt wird, 3 verschiedene Schichten in der Verbrennungsröhre unterscheiden: 1) die aus reinem Kupferoxyd bestehende Schicht auf dem zugeschmolzenen Ende der Verbrennungsröhre unmittelbar aufliegend; 2) die mittlere Schicht, welche die organische Substanz enthält, sey es nun, dass diese mit Kupferoxyd gemengt oder von Kupferoxyd blos umgeben ist; 3) die vordere Schicht, welche wieder aus reinem Kupferoxyd besteht. Wir werden später sehen, dass bei der Analyse einer stickstoffhaltigen Substanz noch eine vierte, vorderste, aus metallischem Kupfer bestehende Schicht hinzukommt. — Es ist klar, dass man in diesem Apparat, wenn man nur die Röhre lang genug nimmt, so viel organische Substanz auf einmal verbrennen kann, als man will; die schon angegebenen Mengen sind jedoch hinreichend gross.

Das Kupferoxyd besitzt unglücklicher Weise die Eigenschaft, hygroskopisch zu seyn, d. h. Feuchtigkeit aus der

Luft anzuziehen, in einem ziemlich hohen Grade, und ungeachtet dasselbe so heiss, als es angeht, mit der organischen Substanz gemengt wird, so kann doch, während des Mengens und Einfüllens der Materie in die Verbrennungsröhre, Feuchtigkeit angezogen werden; und da diese bei der Verbrennung selbst wieder ausgetrieben und von der Chlorcalciumröhre zurückgehalten wird, so würde man die Menge des Wassers, mithin die Menge des Wasserstoffs der organischen Substanz zu hoch und die des Sauerstoffs (da dieser aus dem Unterschied des Gewichts der organischen Substanz und der Summe der Gewichte des Kohlenstoffs und Wasserstoffs bestimmt wird) zu niedrig gefunden werden. Bevor man daher zu der Verbrennung selbst schreitet, muss die hygroskopische Feuchtigkeit aus der mit Kupferoxyd und organischer Substanz angefüllten Verbrennungsröhre entfernt werden. Dieses geschieht, wenn nicht flüchtige organische Substanzen der Analyse unterworfen werden, mittelst einer kleinen, von Gay-Lussac angegebenen Handluftpumpe auf folgende Weise. Man setzt



die Luftpumpe mittelst einer Kautschuckröhre mit der mit Chlorcalcium gefüllten Röhre *b*, in welcher an beiden Enden vor das Chlorcalcium etwas Baumwolle gesteckt ist, in Verbindung, und an diese Chlorcalciumröhre wird die Ver-

brennungsröhre *a* mittelst eines Korkstöpsels befestigt. Man pumpt die Luft aus der Verbrennungsröhre aus, womit zugleich die Feuchtigkeit derselben verdampft und weggeht; dann lässt man durch den Hahn *c* Luft in die Verbrennungsröhre einströmen, welche, da sie durch die Chlorcalciumröhre einströmt, vollkommen trocken ist. Man pumpt wieder aus, lässt wieder trockene Luft einströmen und wiederholt dieses einigemale. Ist die in der Verbrennungsröhre befindliche organische Substanz nicht flüchtig, so kann man die Austreibung der Feuchtigkeit durch Erwärmen der Röhre befördern. Uebrigens muss das Auspumpen der Luft, besonders im Anfang, mit Vorsicht geschehen, damit nicht Kupferoxyd aus der Verbrennungsröhre *a* in die Chlorcalciumröhre *b* geschleudert werde. Um sich überzeugen zu können, dass die Kautschuckröhre und der Korkstöpsel luftdicht schliessen, dass also die Verbrennungsröhre *wirklich* ausgepumpt werde, bringt man den Hahn *c* mittelst eines kurzen weiten Röhrenstücks mit einer 30 Zoll langen Röhre *d* in Verbindung, welche in Quecksilber taucht. Hat man sich hiervon durch das Steigen des Quecksilbers in der Röhre *d* überzeugt, so entfernt man letztere wieder, hält den Hahn *c* während des Auspumpens geschlossen und öffnet ihn, wenn trockene Luft in die Verbrennungsröhre eingelassen werden soll. — Wenn Flüssigkeiten, die einen hohen Siedpunkt haben, in kleinen zu einer Spitze ausgezogenen Glaskugeln, wie es oben beschrieben worden ist, in die Verbrennungsröhre gebracht werden, so hat das Auspumpen der Luft, ausserdem, dass durch dasselbe die Feuchtigkeit entfernt wird, noch den weiteren Nutzen, dass die in der Glaskugel enthaltene Flüssigkeit, durch den Druck des in ihr enthaltenen Luftbläschens, in die Verbrennungsröhre sich vorher entleert, ehe die Verbrennung beginnt. Würde man nicht auspumpen, so würde der letzte Antheil der in der Glaskugel enthaltenen Flüssigkeit erst dann sich entleeren, wenn der umgebende Theil der Verbrennungsröhre bereits anfängt zu glühen. Die Gasentwick-

lung würde dann auf einmal so heftig werden, dass ein Theil des Kupferoxyds in die Chlorcalciumröhre geschleudert werden könnte, wodurch wenigstens die Bestimmung des Wasserstoffs verloren gienge.

Ist auf diese Weise die Feuchtigkeit aus der Verbrennungsröhre verjagt, so bringt man dieselbe mit der gewogenen Chlorcalciumröhre, und diese mit dem gleichfalls gewogenen Kaliapparat in Verbindung, und schreitet nun zur Verbrennung selbst.

Bei der Analyse flüchtiger organischer Substanzen kann im Allgemeinen die Feuchtigkeit durch das Auspumpen, welches vielmehr ganz unterbleiben muss, nicht entfernt werden, denn ein grosser Theil der organischen Substanz selbst würde in Gas verwandelt und ausgepumpt werden; nur wenn solche Substanzen sehr wenig flüchtig sind, kann man nach der so eben angeführten Methode verfahren. Bei flüchtigen Substanzen, die aber nicht in sehr hohem Grade flüchtig sind, bringt man in die gut getrocknete Verbrennungsröhre zuerst ziemlich heisses Kupferoxyd, dann das Gemeng der Substanz mit lauem Kupferoxyd, dann wieder heisses Oxyd, setzt so schnell als möglich die Chlorcalciumröhre damit in Verbindung und schreitet dann zur Verbrennung. — Bei Substanzen endlich, die in hohem Grade flüchtig sind, kann das Kupferoxyd nicht in warmem Zustand angewandt werden; in diesem Fall muss man das heisse Oxyd zuvor unter einer Glocke, neben einer Schale mit Vitriolöl, erkalten lassen u. s. f.

Es ist demnach klar, dass der Wasserstoffgehalt bei einer nicht flüchtigen organischen Substanz mit viel grösserer Sicherheit bestimmt werden kann, als bei einer flüchtigen, welche letztere die Anwendung der Handluftpumpe nicht wohl gestattet.

Wenn nun der Apparat auf diese Weise vorgerichtet, und die Feuchtigkeit, sofern die Natur der organischen Substanz

stanz es gestattet, mittelst der Handluftpumpe entfernt ist, so schreitet man zur Verbrennung selbst. In dieser Beziehung ist zu beachten, dass der vordere Theil der Verbrennungsröhre, welcher bloß Kupferoxyd enthält, zuerst glühend gemacht werden muss, ehe derjenige Theil derselben, welcher das Gemenge der organischen Substanz mit Kupferoxyd enthält, erhitzt wird; denn der einzige Zweck, den man mit diesem in dem vordern Theil der Röhre befindlichen Kupferoxyd beabsichtigt, ist der, dass wenn ein Theil der mit Kupferoxyd gemengten organischen Substanz durch dieses beigemengte Kupferoxyd nicht vollständig verbrannt worden seyn sollte, er durch das auf jenes Gemenge gelegte reine Kupferoxyd vollends ganz, d. h. zu Kohlensäure und Wasser verbrannt werde; soll aber dieser Zweck erreicht werden, so muss dieses Kupferoxyd glühend gemacht worden seyn. Ist diese obere, aus blossem Kupferoxyd bestehende Schicht bis auf eine geringe Entfernung von der mittleren Schicht, welche das Gemenge von organischer Substanz und Kupferoxyd enthält, glühend gemacht, so muss, bevor noch diese mittlere Schicht selbst erhitzt wird und die Zersetzung der organischen Substanz beginnt, die untere, an dem zu einer Spitze ausgezogenen Ende der Verbrennungsröhre befindliche Schicht von reinem Kupferoxyd erhitzt werden; würde nemlich diese kalt bleiben, während die mittlere Schicht schon erhitzt wird, so würde in die enge Spitze hinein entweder die organische Substanz selbst (sofern diese flüchtig ist), oder flüchtige Zersetzungsproducte derselben destilliren; die Haarröhrchenwirkung würde dann eine gleichförmige Verdampfung der Flüssigkeit aus der engen Spitze heraus unmöglich machen, welche vielmehr stossweise erfolgen und eine unvollständige Verbrennung verursachen würde. Jetzt erst wird zum Erhitzen der mittleren Schicht, d. h. zur Verbrennung der organischen Substanz geschritten, die nach der verschiedenen Natur derselben,

wie sich von selbst versteht, auf eine verschiedene Weise geleitet werden muss. Ist namentlich die organische Substanz sehr flüchtig, also in einer Glaskugel eingeschlossen, so nähert man die glühenden Kohlen derselben nur ganz allmählig, verlängert die Schicht des über und unter dieselbe gelegten Kupferoxyds u. s. f.

Wenn die Verbrennungsröhre nicht von in hohem Grade schwer schmelzbarem Glas ist, so kann es leicht geschehen, dass der Theil derselben, welcher während der ganzen Dauer des Versuchs eine volle Rothglühhitze aushalten muss, d. h. derjenige, welcher die obere Schicht aus reinem Kupferoxyd enthält, entweder schmilzt oder doch zusammen sinkt. Um dieses zu verhüten, umgibt Dumas diesen Theil, aber *blos diesen Theil* mit starkem Rauschgold, wodurch zugleich die Hitze gleichförmig auf demselben verbreitet wird.

Mittelst einer solchen Verbrennung wird der Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt einer organischen Verbindung zu gleicher Zeit bestimmt, folglich, da der Sauerstoffgehalt aus dem Gewichtsverlust erschlossen wird, die vollständige Zusammensetzung derselben, für den Fall, dass sie keinen Stickstoff enthält, ermittelt. Um sichere Resultate zu erhalten, macht man wo möglich wenigstens 3 Versuche mit immer grösseren Mengen derselben organischen Substanz, weil man auf diese Weise Fehler entdeckt, welche die Methode selbst mit sich führt, und die man nicht entdecken würde, wenn man immer die gleiche Menge von Materie der Analyse unterwerfen würde. Wenn z. B. die Feuchtigkeit aus der Verbrennungsröhre nicht gut vollständig entfernt werden kann, so wird der Fehler bei der Bestimmung des Wasserstoffs um so geringer seyn, je grössere Mengen von organischer Substanz der Analyse unterworfen werden.

Ist die Verbrennung eine unvollkommene, d. h. werden ausser Kohlensäure und Wasser noch andere Producte gebildet, so kann kein Resultat aus dem Versuch gezogen wer-

den. Dass aber die Verbrennung eine unvollkommene sey, erkennt man aus folgenden Erscheinungen. 1) Die sich entwickelnden Gase sind nicht durchsichtig, sondern trübe von brenzlichem Oel u. s. f. 2) Die Gase können zwar durchsichtig seyn, aber einen brenzlichen Geschmack und Geruch zeigen. 3) Es scheidet sich auf dem durch Reduction des Kupferoxyds gebildeten metallischen Kupfer Kohle aus. 4) Die Operation, d. h. die Gasentwicklung, hört nicht auf einmal, sondern nur nach und nach auf, nachdem sie längere Zeit erlangsamt war.

Wenn die unter n^o. 1. erwähnte Erscheinung, welche ohne Schwierigkeit erkannt wird, sich einstellt, so muss man eine neue Verbrennung vornehmen, eine längere Verbrennungsröhre nehmen, namentlich die dritte, aus reinem Kupferoxyd bestehende, Schicht vergrössern, und darauf sehen, dass dieselbe, ehe das Gemeng von organischer Substanz und Kupferoxyd erhitzt wird, gehörig glühe u. s. f. Zeigt sich die Erscheinung n^o. 2., so ist bisweilen der Fehler nicht gross, sofern sich ein brenzlicher Geruch bei einer nur in höchst geringem Grade unvollkommenen Verbrennung einstellt. Die Erscheinung n^o. 3. ist nicht immer leicht erkennbar, denn man sieht die ausgeschiedene Kohle nicht immer, kann aber, aus der ganz allmählig aufhörenden Gasentwicklung auf eine solche Ausscheidung von Kohle schliessen, welche dann, sofern sie zunächst in Berührung mit metallischem Kupfer sich befindet, nur ganz allmählig vermöge einer Art von Cementation verbrennen kann. Diese letztere Erscheinung wird man, sofern die organische Substanz fest ist, durch eine innigere Mengung derselben mit Kupferoxyd vermeiden können. Man hat auch vorgeschlagen, diese ausgeschiedene Kohle durch einen Strom von aus chloresurem Kali zu entwickelndem Sauerstoffgas, den man durch die glühende Verbrennungsröhre leitet, zu Kohlensäure zu verbrennen.

Dass der Apparat, bevor die Verbrennung vorgenommen wird, luftdicht schliessen müsse, versteht sich von selbst. Man untersucht dieses auf die Weise, dass man aus demselben mittelst der mit dem Kaliapparat verbundenen Röhre mit den trockenen Lippen etwas Luft aussaugt; der stärkere Druck der äusseren Luft treibt dann die Kalilösung der Verbrennungsröhre am nächsten liegenden Kugel des Kaliapparats in der damit zusammenhängenden Röhre gegen die Verbrennungsröhre zu hinauf; behält die Flüssigkeit während $\frac{1}{4}$ Stunde ihren Standpunkt unverändert bei, so hält der Apparat luftdicht.

Bestimmung des Stickstoffs.

Wir haben jetzt den Fall zu betrachten, wo die organische Substanz, ausser Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, auch Stickstoff enthält. Die Bestimmung des Stickstoffgehalts ist nicht ohne Schwierigkeiten, und ein solcher ist, zumal wenn die Menge desselben gering ist, gewiss oft übersehen worden, sofern man z. B. wegen nicht bemerkter Ammoniakbildung bei der trockenen Destillation einer organischen Substanz u. s. f., auf Abwesenheit des Stickstoffs in derselben schliessen und der mühsamen besonderen Untersuchung, welche die Bestimmung des Stickstoffgehalts erfordert, sich überheben zu dürfen glaubte. Es ist aber klar, dass, abgesehen von möglichen Fehlern bei der Bestimmung des Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalts, der Sauerstoffgehalt einer organischen Substanz um eben so viel zu gross ausfallen muss, als die Menge des übersehenen Stickstoffgehalts beträgt.

Was vorerst die Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs einer stickstoffhaltigen organischen Substanz betrifft, so wird diese ganz auf die bereits angegebene Weise vorgenommen, ohne dass zunächst ein Stickstoffgehalt berücksichtigt würde, indem man durch wenigstens 3

Verbrennungsversuche den Kohlenstoff und Wasserstoff bestimmt.

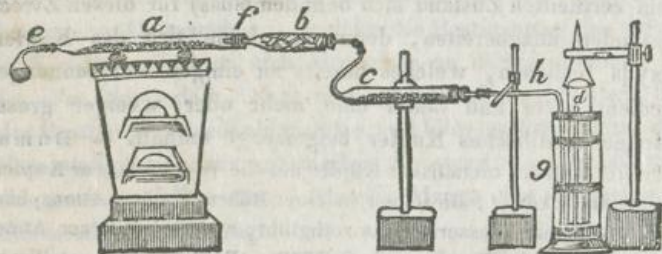
Da bei der Verbrennung stickstoffhaltiger organischer Substanzen, auf was immer für eine Weise sie auch vorgenommen werden mag, jedenfalls der grösste Theil des Stickstoffs in Form von Stickgas sich entwickelt, so muss man bei dieser Verbrennung auf eine solche Weise verfahren, dass neben Stickgas kein anderes stickstoffhaltiges Product, namentlich Salpetergas, salpetrige Säure u. s. f., gebildet werde. Diesen Zweck sucht man gewöhnlich durch metallisches Kupfer zu erreichen, welches die etwa gebildeten Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs in der Glühhitze zersetzt, indem es sich mit dem Sauerstoff verbindet und den Stickstoff in Freiheit setzt. — Zu den drei Schichten, welche bei der Analyse stickstofffreier organischer Substanzen in die Verbrennungsröhre gebracht werden, kommt daher in diesem Fall noch eine vierte, in *metallischem* Kupfer bestehende, hinzu, wenn man nicht das metallische Kupfer, wie es bisweilen in der That geschieht, mit dem Kupferoxyd mengen will. Man hat nicht gerade nöthig, metallisches Kupfer (welches jedenfalls in einem fein zertheilten Zustand sich befinden muss) für diesen Zweck besonders zuzubereiten, denn man kann sich des Kupferoxyds bedienen, welches bereits zu einigen Verbrennungen gedient hatte und daher eine mehr oder weniger grosse Menge metallisches Kupfer beigemischt enthält. — Dumas bereitet sich das metallische Kupfer auf die Weise, dass er Kupferspäne stark röstet, dieselben in einer Röhre in einer Atmosphäre von trockenem Wasserstoffgas rothglüht, und sie in dieser Atmosphäre erkalten lässt (vergl. S. 307.). Er legt das metallische Kupfer als besondere, vierte Schicht auf die dritte, in Kupferoxyd bestehende Schicht.

Man kann den Stickstoffgehalt auf zweierlei Weise bestimmen,

1) Man macht den Apparat *nicht luftleer*, fängt das entwickelte Gas in einem graduirten Glascylinder auf und lässt das kohlen-saure Gas durch Kalihydrat absorbiren. — Es ist klar, dass sich in diesem Fall das Stickgas mit der atmosphärischen Luft des Apparats mengt, dass aber das Volumen des entwickelten Gases genau das Volumen des Stickgases der organischen Substanz repräsentirt, vorausgesetzt, dass Druck und Temperatur vor und nach dem Versuch dieselben geblieben seyen, oder dass man eine etwaige Aenderung in Rechnung genommen habe; denn zu der Luft des Apparats kommt blos das aus der organischen Substanz entwickelte Stickgas hinzu, da alles kohlen-saure Gas vom Kalihydrat verschluckt wird.

2) Man macht den Apparat, bevor die Verbrennung darin vorgenommen wird, *vollkommen luftleer*, so dass derselbe nach der Verbrennung blos kohlen-saures Gas und Stickgas enthält. Lässt man dann ersteres durch Kalilauge verschlucken, so bleibt der durch die Verbrennung frei gewordene Stickstoff der organischen Substanz als Stickgas zurück.

Das Verfahren bei Anwendung der ersteren Methode ist aus beistehender Figur ersichtlich. — *g* ist ein mit Queck-



silber gefülltes gläsernes Gefäss, in welches der graduirte gläserne Cylinder *d* auf folgende Weise eingesenkt wird. Die Leitungsröhre *h*, welche das Gas in den graduirten Cylinder führen soll, hat zwei parallele Arme, von denen

der eine, aufsteigende, die Wölbung des graduirten Cylinders fast berührt, wenn derselbe am niedrigsten steht; der andere ausserhalb des Cylinders *d* sich befindet. Das Gefäss *g* wird mit Quecksilber gefüllt, hierauf der graduirte Cylinders, nachdem zuvor der aufsteigende Arm der Leitungsröhre *h* in denselben gebracht worden, in das Quecksilber eingesenkt, wobei dann gleichzeitig die atmosphärische Luft des Cylinders durch die mit dem übrigen Apparat noch nicht in Verbindung gesetzte Leitungsröhre *h* entweicht; einen Theil der Luft lässt man jedoch in dem Cylinder zurück. Nachdem hierauf die Leitungsröhre mit dem übrigen Apparat mittelst einer Kautschuckröhre in Verbindung gesetzt worden, bringt man das Quecksilber in dem Cylinder *d* genau in dieselbe Ebene mit dem Quecksilber des Gefässes *g*, und notirt sich das Volumen der in dem Cylinder *d* befindlichen atmosphärischen Luft.

a ist die Verbrennungsröhre, welche das Gemenge der organischen Substanz mit Kupferoxyd und metallischem Kupfer enthält.

b ist ein Rührchen mit Chlorcalcium, welches füglich unterdrückt werden könnte. Es hat blos den Zweck, die bereits mittelst anderer Verbrennungsversuche gemachte Bestimmung des Wasserstoffs nochmals zu wiederholen, um sich dadurch zu überzeugen, dass bei der Abwägung der organischen Substanz kein Irrthum vorgegangen ist.

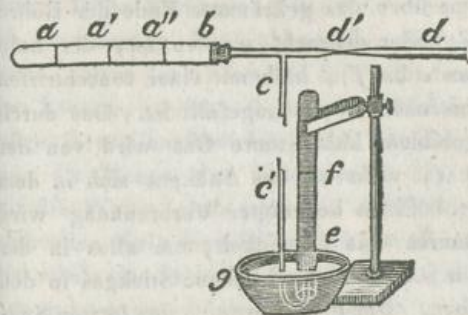
c ist eine weite Röhre, mit befeuchtem Kalihydrat angefüllt, bestimmt, die gebildete Kohlensäure zu absorbiren.

e ist eine gläserne, mit einer concentrirten Kalilösung gefüllte Kugel, deren Zweck folgender ist. Wenn die Verbrennung beendigt und der Apparat erkaltet ist, so dreht man die Kugel *e* (was die Kautschuckröhre, durch die sie mit der Verbrennungsröhre verbunden ist, ganz leicht gestattet), und treibt die Kalilösung mittelst einer Weingeistlam-

pe bis an den Stöpsel *f*. So wird nicht nur die Kohlensäure, welche die Verbrennungsröhre *a* enthält, von der Kalilösung vollkommen verschluckt, sondern auch diejenige Kohlensäure, welche in der Röhre *b* enthalten ist, weil diese letztere wegen des entstandenen leeren Raums in die Verbrennungsröhre zurücktritt. Unter den Cylinder *d* bringt Liebig einige Stückchen geschmolzenes Chlorcalcium, theils um das Gas auszutrocknen, und damit sein Volumen richtig bestimmen zu können, theils und hauptsächlich, um die Condensirung etwa gebildeter salpetriger Säure in dem Cylinder *d* zu verhindern.

Man kann gegen diese Methode einwenden, dass ein Theil des Sauerstoffs der in dem Apparat enthaltenen atmosphärischen Luft während der Verbrennung verschwinde, theils, indem er mit zur Oxydation der Kohle und des Wasserstoffs der organischen Substanz beiträgt, theils indem er einen Theil des zugesetzten metallischen Kupfers oxydirt, und dass aus diesem Grund das Volumen des aus der organischen Substanz entwickelten Stickgases zu gering gefunden werde; der hieraus entstehende Fehler kann jedoch auf keinen Fall einen merkbaren Einfluss auf die Bestimmung des Stickstoffgehalts haben, wenn dieser nicht gar zu gering ist.

Die zweite Methode, bei welcher der Apparat vor der Verbrennung ganz luftleer gemacht oder doch von atmosphärischer Luft ganz befreit wird, gibt jedenfalls genauere Resultate als die erste, und scheint jetzt allgemein angewandt zu werden; sie empfiehlt sich überdiess durch ihre grosse Einfachheit.



aa'a'' ist die
Verbrennungs-
röhre, welche
drei verschiedene
Schichten enthält.
Die Schicht *a* ist
kohlen-saures
Blei-oderKupfer-
oxyd, bestimmt,
den Apparat mit

kohlen-saurem Gas zu füllen; die Schicht *a'* ist das Gemeng der organischen Substanz mit Kupferoxyd, und die Schicht *a''* ist metallisches Kupfer, bestimmt, etwa gebildete Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs wieder zu zersetzen. *bd* ist eine gläserne Röhre, an welche die Röhre *c* angelöthet ist. Das Ende *b* der Röhre *bd* wird mittelst eines Pfropfens mit der Verbrennungsröhre, das Ende *d* mit der kleinen Hand-luftpumpe, die Röhre *c* aber mit einer etwa 30 Zoll langen Röhre *c'*, welche unten gekrümmt ist und in Quecksilber taucht, in Verbindung gesetzt. Man pumpt jetzt die Luft aus dem Apparat aus, wobei das Quecksilber in der Röhre *c'c* aufsteigt, und füllt denselben hierauf, indem man die hintere Schicht *a* der Verbrennungsröhre mit einer Weingeistlampe erhitzt, mit kohlen-saurem Gas; pumpt wieder aus, entwickelt wieder kohlen-saures Gas, und wiederholt dieses Auspumpen und Entwickeln von kohlen-saurem Gas so oft, bis man überzeugt ist, dass alle atmosphärische Luft entfernt ist. Jetzt schmilzt man die Röhre *bd* bei *d'*, wo dieselbe verengert ist, mit einer Weingeistlampe ohne Löthrohr ab, und trennt die Hand-luftpumpe von dem Apparat.

Wenn nun so der Apparat kein anderes als kohlen-saures Gas mehr enthält, so wird die Verbrennung vorgenom-

men, nachdem zuvor über das gekrümmte Ende der Röhre *cc'* ein graduirter Cylinder gebracht worden ist, der halb mit Quecksilber (von *e* bis *f*), halb mit einer concentrirten Kalilauge (von *f* bis nach Oben) angefüllt ist. Das durch die Verbrennung gebildete kohlensaure Gas wird von der Kalilauge verschluckt, während das Stickgas sich in dem Cylinder ansammelt. Nach beendigter Verbrennung wird wiederholt kohlensaures Gas entwickelt, um alles in der Verbrennungsröhre u. s. f. zurückgebliebene Stickgas in den Cylinder *ef* zu treiben. Um die Absorption der letzten Spuren von kohlensaurem Gas zu begünstigen, schüttelt man das in dem Cylinder befindliche Gas mit der Kalilauge, und wenn man findet, dass das Volumen des Gases sich nicht mehr ändert, so bringt man den Cylinder mit der Kalilauge und dem Quecksilber in ein mit Wasser gefülltes Gefäß, damit Wasser die Stelle beider einnehme, und berechnet aus dem Volumen des Stickgases das Gewicht desselben, indem man hierbei auf den Wasserdampf, die Temperatur und den Druck Rücksicht nimmt.

Zur Entwicklung der Kohlensäure wendet Liebig kohlen-saures Kupferoxyd an, das er durch Präcipitation mit kohlensaurem Natron darstellt: der blaue Niederschlag wird in gelinder Wärme stehen gelassen, bis er körnig-krySTALLINISCH und grün geworden ist; Dumas und Andere wenden kohlensaures Bleioxyd an. — Die bei allen solchen Versuchen in Anwendung kommenden Korke schneidet Liebig scharf ab, so dass nichts davon über den Rand des Glases hervorsteht; Alles wird dann glatt mit Siegelack überzogen.

Treten noch andere Elemente, wie Chlor, Brom, Jod, Schwefel, mit der organischen Substanz in Verbindung, wie dieses z. B. beim künstlichen Campher (S. 1404.), dem Oel des schwarzen Senfs (S. 1421.) u. s. f. der Fall ist, so müssen diese ihrer Quantität nach besonders bestimmt wer-

den. Diese Bestimmung ist weit weniger schwierig, als die Bestimmung des Kohlenstoffs, Wasserstoffs und Stickstoffs, sofern jene Elemente in Verbindungen gebracht werden können, welche theils nicht flüchtig sind, theils vermöge ihrer Unauflöslichkeit sich ausscheiden. So bestimmt man die Menge des Chlors und der analogen Elemente auf die Weise, dass man die chlorhaltige Verbindung auf glühenden Kalk einwirken lässt, wobei Chlorcalcium gebildet wird, das in reiner Salpetersäure gelöst wird. Aus der von etwa ausgeschiedener Kohle abfiltrirten Flüssigkeit wird das Chlor durch salpetersaures Silberoxyd niedergeschlagen, und aus dem gebildeten Chlorsilber die Menge des Chlors gefunden. — Der Schwefel wird gewöhnlich auf die Weise bestimmt, dass man die Substanz mit Königswasser kocht, wodurch der Schwefel in Schwefelsäure verwandelt wird, die durch ein Barytsalz niedergeschlagen wird. Aus der Menge des schwefelsauren Baryts findet man die des Schwefels.

Es versteht sich von selbst, dass man sich, bevor die Analyse einer organischen Verbindung vorgenommen wird, vor allen Dingen zu überzeugen suchen muss, dass diese Verbindung eine reine Verbindung sey, und nicht andere Verbindungen etwa beigemischt enthalte. Die Analyse von *krystallisirten* organischen Verbindungen wird daher mehr Interesse darbieten, als die von nicht krystallisirten, weil man eine solche Ueberzeugung bei den ersteren eher gewinnt, zumal wenn man noch die besonderen Umstände, unter welchen die Krystallisation erfolgt, die Form der Krystalle u. s. f. in Betracht zieht. Es könnte aber eine krystallisirte Verbindung ein wirkliches Salz seyn, bestehend aus einer organischen Säure und einer organischen Basis, und man würde sich daher eine ganz irrige Vorstellung von der Natur einer solchen Substanz machen, wenn man die-

selbe als eine indifferente *einfache* organische Verbindung betrachtete. Man wird daher untersuchen, ob sich etwa aus einer solchen Verbindung durch Basen, welche, wie das Bleioxyd, mit Säuren häufig unlösliche Salze bilden, eine Säure abscheiden lässt, ob, wenn dieses der Fall ist, eine organische Basis gelöst bleibt u. s. f.

Wenn sich eine organische Verbindung unzersetzt verflüchtigen lässt, so wird man ihren Siedpunkt bestimmen: ist dieser constant, so hat man Ursache, sie als eine reine Verbindung zu betrachten; erhöht er sich aber, nachdem eine gewisse Menge abdestillirt ist, so muss man die Producte der Destillation fractioniren, und alle diejenigen einer besonderen Analyse unterwerfen, die einen constanten, aber von dem der andern verschiedenen Siedpunkt besitzen u. s. f.

Wenn man aber auch hinsichtlich der Reinheit der zu analysirenden organischen Substanz nicht im Zweifel ist, so sind noch zwei andere Fragen einer sorgfältigen Prüfung zu unterwerfen: 1) ob die organische Substanz fertig gebildetes Wasser (Krystallwasser, oder Hydratwasser, oder beides zugleich) enthalte? 2) welches die absolute Anzahl der Atome der die organische Substanz constituirenden Elemente sey, oder, um die Sache weniger hypothetisch auszudrücken, wie gross das Mischungsgewicht der organischen Substanz sey?

Was die erste Frage betrifft, so enthalten bekanntlich eine sehr grosse Anzahl organischer Verbindungen fertig gebildetes Wasser, welches mithin der Verbindung selbst nicht angehört, sondern mit derselben eine Verbindung höherer Ordnung darstellt. Das Resultat der Analyse würde daher unrichtig ausfallen, wenn man dieses Wasser als einen wesentlichen Bestandtheil der organischen Verbindung betrachten wollte, und wie wichtig oft in theoretischer Beziehung die richtige Bestimmung der Wassermenge sey,

zeigt unter Anderem die Geschichte der Analyse der Weinschwefelsäure (S. 1277.).

Wir haben von verschiedenen organischen Verbindungen angeführt, dass man sie als Verbindungen anderer organischer Verbindungen mit Wasser betrachten könne, ohne jedoch damit auszusprechen, dass erstere wirklich fertig gebildetes Wasser enthalten. So sahen wir, dass der Traubenzucker als eine Verbindung von Stärkmehl mit Wasser, der Alkohol als eine Verbindung von Aether mit Wasser betrachtet werden kann. Dass aber ein Körper *fertig gebildetes* Wasser enthalte, wird man aus folgenden Verhältnissen schliessen. 1) Wenn derselbe beim Erwärmen Wasser entwickelt, ohne dabei eine Zersetzung anderer Art zu erfahren, und wenn er das verlorene Wasser in Berührung mit Wasser wieder aufnimmt; das krystallisirte schwefelsaure Natron z. B. enthält fertig gebildetes Wasser, denn es verliert Wasser beim gelinden Erwärmen und nimmt es in Berührung mit Wasser wieder auf. 2) Wenn aus einem Körper bei seiner Verbindung mit einem andern Körper Wasser ausgeschieden wird. — Man wird annehmen dürfen, dass dieses ausgeschiedene Wasser in dem ersteren Körper als fertig gebildetes Wasser existirt habe, wenn dieser aus der neu gebildeten Verbindung in wasserfreiem Zustand isolirt werden kann, *und in Berührung mit Wasser, durch Wiederaufnahme des ausgeschiedenen Wassers, in den ursprünglichen Zustand zurückkehrt*. Man wird dieses auch dann annehmen dürfen, wenn der Körper aus jener Verbindung nicht in wasserfreiem Zustand ausgeschieden werden kann, sofern derselbe in wasserfreiem Zustand isolirt überhaupt nicht existiren kann, wenn er aber aus der genannten Verbindung, bei Gegenwart von Wasser, in seinem ursprünglichen wasserhaltigen Zustand wieder ausgeschieden werden kann.

Weit weniger aber wird man sich zu der Annahme für

berechtigt halten, dass das ausgeschiedene Wasser als fertig gebildetes Wasser in dem Körper existirt habe, wenn bei der Verbindung dieses Körpers mit einem andern zwar Wasser aus ersterem ausgeschieden wird, wenn sogar aus dieser Verbindung, bei Gegenwart von Wasser, unter gewissen Umständen der ursprüngliche wasserhaltige Körper isolirt wieder ausgeschieden werden kann, wenn aber unter andern Umständen der Körper in wasserfreiem Zustand isolirt erhalten wird, aber in diesem Fall, in Berührung mit Wasser, kein Wasser wieder mit sich verbindet, d. h. nicht mehr in den ursprünglichen Zustand zurückzukehren vermag, und überhaupt in diesem wasserfreien Zustand als eine selbstständige, von dem wasserhaltigen Körper wesentlich verschiedene, Verbindung in seinen Beziehungen zu andern Körpern auftritt.

Wenn man endlich *blos aus der procentischen Zusammensetzung* zweier Körper schliesst, dass der eine als ein Hydrat des andern betrachtet werden kann, wenn aber aus ersterem auf keine Weise Wasser ausgeschieden, er also in letzteren auf keine Weise verwandelt werden kann, so wird man gar kein Recht haben, fertig gebildetes Wasser in dem ersteren Körper anzunehmen, und wenn man denselben dennoch als ein Hydrat des andern Körpers betrachtet, so geschieht dieses blos in der Absicht, die gegenseitige Beziehung der procentischen Zusammensetzung beider anschaulich darzustellen.

Es gibt bekanntlich eine Menge sowohl organische als unorganische Verbindungen, in welchen *zweierlei* Wasserportionen zu unterscheiden sind, von denen die eine, loser gebundene, durch blosses Erwärmen, oder dadurch, dass man die Verbindung in den luftleeren Raum neben Vitriolöl bringt, oder sogar durch blosses Liegenlassen an der Luft, entfernt wird, die andere, inniger gebundene aber erst mit Hülfe eines andern Körpers, der an der Stelle des

Wassers, sey es nun als stärkere Basis oder als stärkere Säure, in die Verbindung eingeht, ausgetrieben werden kann. In andern Verbindungen dagegen, welche fertig gebildetes Wasser enthalten, lassen sich nicht solche zweierlei, mit ungleicher Kraft verbundene Wasserportionen unterscheiden, sondern die ganze Wassermenge ist mit gleicher Kraft gebunden, sey es nun, dass diese Kraft an sich eine schwache oder eine starke sey, d. h. dass sich das Wasser schon durch Erwärmen u. s. f., oder erst mit Hülfe der stärkeren Affinität eines anderen Körpers austreiben lasse.

Die Traubensäure z. B. enthält 2 At. Wasser; das eine dieser Atome verliert sie beim Liegen an trockener Luft, wobei sie verwittert, das zweite lässt sich nur durch Basen austreiben. Die krystallisirte Weinsäure enthält kein Wasser, welches durch Erwärmen ausgetrieben werden kann, oder, wie man gewöhnlich sagt, kein Krystallwasser, sondern blos solches Wasser, das nur durch Basen ausgetrieben werden kann (Hydratwasser); dasselbe ist der Fall bei dem krystallisirten gemeinen Zucker, der nur dann, wenn man ihn mit einer Basis (Bleioxyd) verbindet, Wasser hergibt. Die syrupartige Milchsäure enthält zweierlei Portionen Wasser; nur die eine aber verliert sie bei ihrer Verbindung mit Basen, während sie, dem gewöhnlichen Verhalten wasserhaltiger Säuren zuwider, *beide* beim Erwärmen verliert, wobei sie in Wasser und wasserfreie Säure zerfällt.

Man hat alle Ursache anzunehmen, dass diese, beispielsweise angeführten Substanzen fertig gebildetes Wasser enthalten, sofern aus allen Wasser sich abscheiden lässt, und alle das verlorene Wasser wieder aufnehmen, sobald sie in Berührung mit Wasser kommen. Die verwitterte Traubensäure nimmt das eine Wasseratom, welches sie beim Verwittern verloren hat, in Berührung mit Wasser wieder auf, ebenso verwandelt sich die krystallisirte wasserfreie

Milchsäure in Berührung mit Wasser wieder in wasserhaltige (syrupartige) Säure. Eine wasserfreie Traubensäure und Weinsäure, so wie diese Säuren in ihrer Verbindung mit gewissen Basen auftreten, lässt sich gar nicht isolirt darstellen, und wenn man diese wasserfreien Säuren aus ihrer Verbindung mit Basen ausscheiden will, so kann dieses, sollen die Säuren nicht zersetzt werden, nicht ohne Gegenwart von Wasser geschehen; dann aber verbindet sich die wasserfreie Säure in dem Augenblick, in welchem sie ausgeschieden wird, mit einer Portion Wasser zu wasserhaltiger Säure. Die Ausscheidung solcher Säuren erfolgt daher eigentlich vermöge einer sogenannten doppelten Wahlverwandtschaft, indem die wasserfreie Säure sich mit dem Wasser der zugesetzten stärkeren Säure verbindet, während die Basis, die mit der wasserfreien Säure verbunden war, mit der wasserfreien stärkeren Säure in Verbindung tritt, wobei dann häufig das so gebildete Salz gleichfalls Wasser (Krystallwasser) aufnimmt. — Aus Vitriolöl lässt sich das fertig gebildete Wasser durch Basen austreiben. Geschieht dieses z. B. durch Eisenoxydul, so lässt sich aus dem erhaltenen Salz ein Theil der Säure in wasserfreiem Zustand durch Hitze austreiben, diese wasserfreie Säure verwandelt sich aber in Berührung mit Wasser sogleich wieder in wasserhaltige Säure. — Ein ganz auffallendes Verhalten zum Wasser zeigt die Citronensäure, welche nicht bloß mit verschiedenen Wassermengen verbunden als krystallisirte Säure auftritt, sondern auch in Verbindung mit Natron eine Portion Wasser bei einer Temperatur zurückhält, bei welcher sonst die Natronsalze ihr Krystallwasser verlieren, und die sie auch, wenn sie mit einer andern Basis als Natron verbunden wird, bei dieser Temperatur wirklich verliert, so dass es scheinen könnte, als ob diese Wasserportion der wasserfreien Säure selbst angehöre, und eine von der gewöhnlichen
lichen

lichen Citronensäure verschiedene Säure mit dem Natron verbunden wäre (vergl. S. 993.994.).

Wenn concentrirte Schwefelsäure mit Alkohol in Berührung kommt, so zerfällt letzterer in Wasser und in Aether, welcher sich mit der Schwefelsäure zu Weinschwefelsäure verbindet. Man könnte hieraus schliessen, dass der Alkohol fertig gebildetes Wasser enthalte, welches in demselben die Rolle einer Säure spiele, und durch die stärkere Affinität der Schwefelsäure zum (basischen) Aether ausgetrieben werde; ungefähr wie das Wasser in der krystallisirten Weinsäure die Rolle einer Basis spielt, und durch die Affinität des stärker basischen Bleioxyds ausgetrieben wird. Die Analogie lässt sich sogar noch weiter verfolgen. So wie, wenn man aus weinsaurem Bleioxyd die (wasserfreie) Weinsäure durch wasserhaltige Schwefelsäure ausscheidet, die Weinsäure das verlorene Wasser wieder aufnimmt, so ist dieses auch bei dem schwefelsauren Aether (Weinschwefelsäure) der Fall, wenn er mit Wasser erhitzt wird, wobei Schwefelsäure in Freiheit gesetzt und Alkohol wieder gebildet wird.

Mehrere Chemiker nehmen aus diesem Grunde auch an, dass der Alkohol wirklich ein Hydrat des Aethers sey. Aber, wenn man auch fertig gebildetes Wasser im Alkohol annehmen will, so steht doch jedenfalls dieses Wasser zum Aether in einer Beziehung, die etwas verschieden ist von der, in welcher das Wasser zu dem damit verbundenen Körper in den vorhin angeführten Beispielen steht. Der Aether nemlich vermag, in Berührung mit Wasser gebracht, das verlorene Wasser nicht wieder aufzunehmen und sich in Alkohol zu verwandeln, wie dieses z. B. bei der verwitterten Traubensäure oder der wasserfreien Milchsäure der Fall ist; er muss, um hierzu befähigt zu werden, in seinem status nascens, nemlich in dem Moment, in welchem er die mit ihm verbunden gewesene Schwefelsäure verlässt,

mit dem Wasser, und zwar mit einer grösseren Wassermenge auf einmal, in Berührung kommen, denn die *concentrirte* (mit wenig Wasser verbundene) Weinschwefelsäure zerfällt bei der Destillation in Aether und in Schwefelsäure (S. 1275.).

Das Stärkmehl verwandelt sich, z. B. bei der Einwirkung wässriger Schwefelsäure auf dasselbe, in krümligen Zucker, und letzterer ist so zusammengesetzt, dass man ihn als eine Verbindung von Stärkmehl und Wasser betrachten könnte. Wenn man aber schon Anstand nehmen muss, im Alkohol fertig gebildetes Wasser anzunehmen, so wird man noch viel weniger berechtigt seyn, den krümligen Zucker für eine Verbindung von Stärkmehl mit fertig gebildetem Wasser zu erklären, denn dieses Wasser lässt sich auf keine Weise aus demselben austreiben, und man kann den Krümelzucker nicht mehr in Stärkmehl verwandeln.

Wir sehen also, dass die Elemente des Wassers auf eine sehr verschiedene Weise in den organischen Verbindungen auftreten. Von der krystallisirten Traubensäure z. B., welche das eine ihrer Wasseratome beim Verwittern, das andere bei ihrer Verbindung mit einer Basis verliert, ist anzunehmen, dass sie den Wasserstoff und Sauerstoff, welche diese beiden Portionen von Wasser constituiren, als fertig gebildetes Wasser enthalte, welches mit der hypothetisch wasserfreien (isolirt nicht darstellbaren) Säure verbunden ist, und dass die eine Wasserportion, welche die Säure beim Verwittern verliert, in weniger inniger Verbindung sich befinde, als die andere, welche sie erst bei ihrer Verbindung mit Basen abgibt. Die wasserfreie Traubensäure selbst enthält aber ebenfalls Wasserstoff und Sauerstoff, die aber nicht zu Wasser verbunden sind, und überhaupt keine isolirte Affinität gegen einander äussern, sondern mit dem Kohlenstoff derselben eine ternäre Verbindung bilden. — Von dem Alkohol könnte man annehmen, dass das Wasser, wel-

ches er enthält, wenn man ihn als eine Verbindung von Aether und Wasser betrachtet, nicht als Wasser, sondern als Wasserstoff und Sauerstoff mit dem Aether verbunden sey, dann würde es begreiflich, warum der Aether durch blosser Berührung mit Wasser nicht in Alkohol verwandelt wird. — Wenn man endlich den Krümelzucker als eine Verbindung von Stärkmehl und Wasser betrachtet, so geschieht dieses blos, um sich das Verhältniss, in welchem seine elementare Zusammensetzung zu der des Stärkmehls steht, zu versinnlichen, denn man hat durchaus keinen Grund, in dem Krümelzucker fertig gebildetes Stärkmehl und fertig gebildetes Wasser vorzusetzen, vielmehr ist derselbe als eine unmittelbare Verbindung von Sauerstoff, Wasserstoff und Kohle zu betrachten.

Handelt es sich nun von der Bestimmung des Wassergehalts einer organischen Verbindung, so versteht man darunter blos einen solchen Wassergehalt, der entweder durch Wärme, den trockenen Luftleeren Raum u. s. f., oder durch Salzbasen oder Säuren entfernt werden kann, *und den die organische Verbindung in Berührung mit Wasser wieder aufnimmt*. Durch Entziehung eines solchen Wassergehalts entsteht keine neue, selbstständige Verbindung; eine wesentliche Verschiedenheit zwischen der verwitterten und der nicht verwitterten Traubensäure z. B. in dem Verhalten beider zu andern Körpern wird nicht bemerkt; eine ganz *wasserfreie* Traubensäure aber kennt man in isolirtem Zustand gar nicht, sondern blos in Verbindung mit Basen, deren Stelle das Wasser selbst vertreten kann. Wenn dagegen dem Alkohol dadurch, dass man Schwefelsäure z. B. auf ihn einwirken lässt, Wasser entzogen wird, so ist der so entwässerte, mit der Schwefelsäure sich verbindende Alkohol in isolirtem Zustand, nemlich als *Aether* darstellbar, und tritt als eine selbstständige Verbindung auf, die sich in ihren chemischen Beziehungen vom Alkohol durchaus ver-

schieden zeigt. Aus diesem Grunde wird die Zusammensetzung des Alkohols zunächst unabhängig von der des Aethers betrachtet, und wenn die Analyse des Alkohols gemacht werden soll, so wird derselbe nicht, der Entwässerung wegen, in Aether verwandelt, sondern ihm nur (durch Chlorcalcium) so viel Wasser entzogen, als er hergeben kann, ohne seiner wesentlichen Eigenschaften, die ihm als Alkohol zukommen, verlustig zu werden.

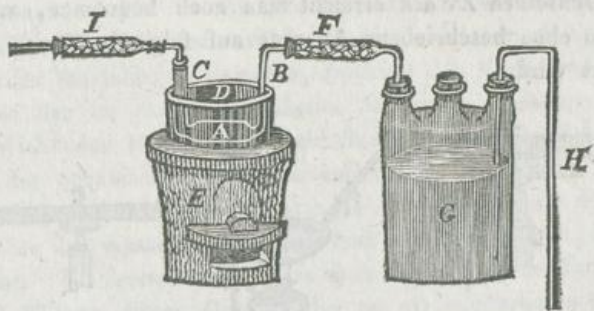
Aus dem Gesagten ergibt sich, wie im Allgemeinen der Wassergehalt einer organischen Verbindung zu bestimmen ist.

Ist die Verbindung indifferent, d. h. weder saurer noch basischer Natur, so entzieht man ihr das Wasser auf die Weise, dass man sie in einer Atmosphäre von trockener Luft einer so starken Hitze aussetzt, als sie, ohne eine Zersetzung zu erleiden, ertragen kann, oder dieselbe unter den Recipienten einer Luftpumpe neben eine Schale mit Vitriolöl stellt. Häufig reicht es auch hin, sie in warmen Sand, oder unter eine Glocke neben eine Vitriolöl enthaltende Schale zu stellen. Man darf annehmen, dass eine solche Substanz durch eine der angeführten Verfahrensarten alles fertig gebildet in ihr enthaltenen Wassers beraubt werde, denn dass sie kein inniger gebundenes Wasser enthalten könne, folgt aus ihrem Indifferentismus selbst. Enthielte sie nemlich auch inniger gebundenes Wasser, so würde dieses die Rolle einer Säure oder einer Basis spielen, mithin durch stärkere Säuren oder Basen ausgetrieben werden; die indifferente Substanz würde sich daher mit Säuren oder Basen verbinden, d. h. nicht indifferent seyn.

Hat aber die organische Substanz die Natur einer Salzbasis oder einer Säure, so könnte es in beiden Fällen nöthig scheinen, sie mit einem andern Körper zu verbinden, weil das in ihr enthaltene Wasser in dem ersten Fall als Säure, im zweiten als Basis darin auftritt. So viel man übrigens

bis jetzt weiss, lassen die *organischen* Salzbasen, wenn sie Wasser enthalten (bei einigen starken *unorganischen* Salzbasen z. B. Kali, Natron ist dieses bekanntlich nicht der Fall), das Wasser schon bei gelindem Erwärmen gänzlich fahren, und nur die wasserhaltigen organischen Säuren müssen in der Regel mit Basen verbunden werden, wenn sie alles fertig gebildete Wasser verlieren sollen, wobei jedoch zu bemerken ist, dass das so gebildete Salz häufig selbst wieder Wasser (Krystallwasser) mit sich verbindet, und wenigstens einen Theil desselben oft hartnäckig zurückhält. — So nehmen (vergl. S. 1277.) gewisse weinschwefelsaure Salze 2 At. Krystallwasser auf, von denen sie bloß eines in der Wärme zu verlieren scheinen, während sie beide im luftleeren Raum neben Schwefelsäure verlieren.

Um die Menge des in indifferenten Substanzen oder Salzen enthaltenen Wassers zu bestimmen, bedient man sich, zumal wenn solche Substanzen grosse Neigung haben, während des Wägens das verlorene Wasser wieder anzuziehen, des folgenden, von Liebig angegebenen Apparats.



Das zur Aufnahme des gepulverten Körpers bestimmte Rohr *A* wird zuerst leer, dann mit dem wasserhaltigen Körper gewogen, und so das Gewicht dieses letzteren bestimmt. Mit dem einen seiner Schenkel *C* steht es mit der Chlorcalciumröhre *J*, mit dem andern *B* mit der Chlorcal-

ciumröhre *F* in Verbindung. Letztere mündet in das grosse, mit Wasser gefüllte Gefäss *G*, dessen Wasser durch einen Heber *H* abgelassen werden kann. — Das Rohr *A* selbst wird in ein eisernes Gefäss *D* gebracht, in welchem dasselbe (je nachdem die Natur der Substanz es gestattet) von 100° bis auf 400° erwärmt werden kann. Will man bloß bis auf 100° erwärmen, so wird das Gefäss *D* mit Wasser, will man bis 108° erwärmen, mit einer gesättigten Kochsalzlösung gefüllt, und, wenn eine Erwärmung von 108° bis 400° bezweckt wird, mit einer Auflösung von Chlorzink. Wird dann das Wasser aus dem Gefäss *G* mittelst des Hebers *H* abgelassen, so erneuert sich die Luft in dem Rohr *A*, welche als trockene Luft durch die Chlorcalciumröhre *J* einströmt, und dadurch wird die Verdampfung des in der organischen, in dem Rohr *A* befindlichen Substanz enthaltenen Wassers, welches durch die Wärme für sich schon ausgetrieben wird, beschleunigt. Die Chlorcalciumröhre *F* hat den Zweck, das Eindringen feuchter Luft aus dem Gefäss *G* in das Rohr *A* zu verhindern.

Denselben Zweck erreicht man noch bequemer, wenn der so eben beschriebene Apparat auf folgende Weise modificirt wird.



In der Kugel *c* liegt die Substanz, deren Wassergehalt bestimmt werden soll. Diese Kugel befindet sich in einem Gefäss, das, wie zuvor, mit Wasser, oder mit einer gesättigten Kochsalzlösung, oder mit einer Chlor-

zinkauflösung gefüllt und erhitzt wird; die Temperatur der Flüssigkeit wird mittelst des Thermometers *o* regulirt. *A* ist eine Handluftpumpe, mittelst welcher man langsam und fortwährend durch die Chlorcalciumröhre *e* getrocknete Luft in den Apparat *c* zieht. Um sicher zu seyn, dass durch eine der angeführten Methoden die ganze, weniger innig gebundene, Wassermenge der organischen Substanz wirklich ausgetrieben worden sey, muss man dieselbe dem gleichen Process nochmals unterwerfen und untersuchen, ob sie nicht einen weiteren Gewichtsverlust erleide u. s. f.

Was nun aber die *inniger gebundene* Wasserportion einer organischen Substanz betrifft, welche nur in Säuren, oder in Körpern, die die Rolle von Säuren spielen können, wie z. B. der gemeine Zucker, angetroffen zu werden scheint, so kann diese auf folgende Weise bestimmt werden. Eine abgewogene Menge der wasserhaltigen Substanz wird mit einer ebenfalls abgewogenen Menge von überschüssigem Bleioxyd gemengt, und dieses Gemenge mit Wasser digerirt. Das Oxyd verbindet sich mit der wasserfreien Substanz, indem es das Wasser aus derselben austreibt; man lässt das Wasser vorsichtig, damit nicht durch Spritzen Verlust entstehe, verdampfen, trocknet den Rückstand nach einer der so eben angeführten Methoden, bestimmt das Gewicht des Rückstandes und findet so das Gewicht des in der organischen Substanz enthaltenen Wassers, indem man das Gewicht des Rückstandes von der Summe der Gewichte der wasserhaltigen Substanz und des Bleioxyds abzieht. Es versteht sich, dass man auch hier das Trocknen und Wägen dieses Rückstandes so oft wiederholen muss, bis das Gewicht desselben keine Aenderung mehr erleidet. Ist einmal diese Bestimmung gemacht, so kann die nicht entwässerte Substanz der Analyse unterworfen und ihr bereits bestimmter Wassergehalt in Rechnung gebracht werden.

Gewöhnlich zieht man es jedoch vor, die Substanz in

völlig entwässertem Zustand der Analyse zu unterwerfen, weil es oft schwierig ist, sie in einem solchen Zustand zu erhalten, dass man hinsichtlich der Menge des in ihr enthaltenen Wassers gewiss seyn kann, indem sie einen Theil des weniger innig gebundenen Wassers in vielen Fällen schon beim Mergen mit dem warmen Kupferoxyd u. s. f. verlieren könnte. Es wird daher eine *wasserfreie* Verbindung der Substanz mit einer Salzbasis der Analyse unterworfen, wobei natürlich eine solche Verbindung zu wählen ist, deren Basis keine Unsicherheit in das Resultat bringen kann. Bleioxyd, Silberoxyd, Kupferoxyd und andere schwere Metalloxyde sind hierzu die tauglichsten Basen, weil ihre Verbindungen mit Kohlensäure durch Hitze zersetzt werden, mithin nicht zu befürchten ist, dass sie einen Theil der durch das Verbrennen gebildeten Kohlensäure zurückhalten, wie dieses bei den Alkalien der Fall seyn würde, welche aus diesem Grunde im Allgemeinen nicht anwendbar sind. Man wird ausserdem solchen Basen den Vorzug geben, welche am meisten geneigt sind, mit Säuren wasserfreie Salze zu bilden, denen man nicht erst mit grosser Vorsicht Wasser zu entziehen braucht, und diese sind namentlich das Bleioxyd und noch mehr das Silberoxyd. Solche Salze nun werden, nachdem sie zuvor nach einer der angeführten Methoden getrocknet wurden, bei der Analyse ganz auf dieselbe Weise behandelt, wie die unverbundene organische Substanz selbst, und man braucht blos die Zusammensetzung des wasserfreien Salzes vorher zu untersuchen, d. h. die relative Menge der wasserfreien Säure und der Basis in dem Salz zu bestimmen. Dieses kann auf folgende Weise geschehen. 1) Man verbrennt die Säure des Salzes, indem man letzteres auf einem Uhrglas über der Flamme einer Weingeistlampe erhitzt, und wiegt den Rückstand. War die Basis Silberoxyd, so bleibt metallisches Silber zurück, aus dessen Menge die des Oxyds bestimmt wird.

Wird die so gefundene Menge des Silberoxyds von dem Gewicht des Salzes abgezogen, so erhält man die Menge der in einer gegebenen Quantität Salz enthaltenen wasserfreien Säure. War die Basis Bleioxyd, so erhält man ein Gemeng von Bleioxyd mit metallischem Blei als Rückstand, weil ein Theil des Bleioxyds durch die Kohle und den Wasserstoff der organischen Substanz zu Blei reducirt wurde. Man erhitzt das Bleioxydsalz so, dass es in einem Punkte am Rande zu glimmen anfängt, und vermindert dann die Hitze, damit die Verbrennung von der angezündeten Stelle aus nur langsam fortschreite. Würde man diese Vorsicht vernachlässigen, so könnte die Hitze leicht so zunehmen, dass ein Theil des Bleis verdampfte. Nach beendeter Verbrennung erhitzt man die Masse, um die etwa noch nicht verbrannte Kohle zu verbrennen, bis zum anfangenden Glühen, und wägt sie nach dem Erkalten. Man löst hierauf mittelst verdünnter Essigsäure das Bleioxyd auf, und schlämmt die Lösung vom metallischen Blei ab, was wegen der grossen specifischen Schwere dieses letzteren leicht ohne Verlust geschehen kann. Aus dem Gewicht des gehörig abgewaschenen und getrockneten Bleis findet man die Menge des von der Essigsäure gelösten Bleioxyds, und wenn man zu der Menge des metallischen Bleis so viel Sauerstoff hinzufügt, als es zu seiner Verwandlung in Oxyd erfordern würde, so findet man die ganze Menge des mit der organischen Säure verbundenen Bleioxyds und somit die Menge der in dem Bleioxydsalz enthaltenen Säure — *B e r z e l i u s*. — Nach Brunner lässt sich die Menge des Bleioxyds schneller und sicherer bestimmen, wenn man das Bleioxydsalz auf dem Uhrglase selbst mit seinem 2 — 3 fachen Volumen mässig feinen, mit Salzsäure ausgezogenen, vom Staube durch Schlämmen mit Wasser befreiten und wieder getrockneten Quarzsandes mengt, das Gemenge auf dem Uhrglase genau tarirt, und es dann, unter Umrühren mit einer flachgedrückten Thermometerröhre, auf der Weingeistlampe so lange röstet, bis Alles in ein rein gelbes

Pulver verwandelt ist und sich beim Umrühren keine Fünkchen mehr erzeugen. Der Gewichtsverlust gibt unmittelbar die Menge der organischen Substanz an. — Der Zweck, der mit dem Quarz-pulver beabsichtigt wird, ist der, 1) eine langsamere und gleichförmigere Verbrennung zu erhalten, 2) die Masse poros zu machen, so dass etwa gebildetes metallisches Blei durch den ungehinderten Luftzutritt wieder in Oxyd verwandelt wird. Um sich von der völligen Abwesenheit von metallischem Blei zu überzeugen, zieht man den Rückstand mit Essigsäure (welche *metallisches* Blei nicht auflöst) aus, und entfernt so das Bleioxyd vollständig. Uebergiesst man hierauf den rückständigen Quarz mit Salpetersäure, so wird diese keine wägbare Spur von Blei auflösen. — 2) Man zersetzt das Salz durch Schwefelsäure, und bestimmt aus der Menge des gebildeten schwefelsauren Bleioxyds die des Oxyds und somit die der organischen Säure. Diese Methode ist besonders in dem Fall gut anwendbar, wenn die organische Säure flüchtig oder leicht in flüchtige Verbindungen zerlegbar ist. Ist dieses aber nicht der Fall, so kann man das in einem Platinschälchen abgewogene Salz mit Schwefelsäure und Alkohol zersetzen und letzteren anzünden. Durch die hierbei entstehende Hitze wird das Salz zersetzt, und die freigewordene organische Säure verbrennt grösstentheils zugleich mit dem Alkohol. Man leitet hierauf von oben herab die Flamme einer Weingeistlampe in das Schälchen, um die Zersetzung zu vollenden und den Ueberschuss der Schwefelsäure zu verjagen; ist einmal die Masse hinreichend trocken, so kann man das Schälchen von unten erhitzen, ohne dass ein Spritzen zu befürchten wäre. Sobald das schwefelsaure Bleioxyd vollkommen weiss ist, wird es gewogen u. s. f. Ist es noch nicht ganz weiss, so muss man dieseibe Operation wiederholen.

Die zweite zu beantwortende Frage ist die: *wie gross das Mischungsgewicht der organischen Substanz sey?*

Es ist klar, dass diese Frage für solche organische

Substanzen, die durchaus *indifferent* sind, nicht beantwortet werden kann; in einem solchen Fall pflegt man die relative Anzahl der Mischungsgewichte der in die Zusammensetzung eingehenden Elemente durch die kleinstmöglichen *ganzen* Zahlen auszudrücken (insofern man nemlich keine Brüche von Mischungsgewichten dulden will), wobei sich übrigens von selbst versteht, dass das so bestimmte Mischungsgewicht mit gleichem Recht auch doppelt, dreimal u. s. f. so gross angenommen werden könnte. Uebrigens kann von einem *Mischungsgewicht* in einem solchen Fall eigentlich gar nicht die Rede seyn, sofern eine ganz indifferente Substanz gar keine bestimmte Verbindungen mit anderen Körpern eingeht. Es gibt jedoch auch organische Substanzen, bei welchen, ungeachtet sie an sich indifferent sind, gewisse andere Verhältnisse eine bestimmte Annahme in Beziehung auf die Grösse des Mischungsgewichtes rechtfertigen. — Die Zusammensetzung des Salicins z. B. kann durch $C^3H^5O^4$ dargestellt werden, und man stellt sie auch so dar, weil auf diese Weise die relative Anzahl der Mischungsgewichte der einzelnen Elemente durch das einfachste Verhältniss ganzer Zahlen ausgedrückt wird; stösst man sich an *halben* Mischungsgewichten nicht, so kann man auch setzen: $C^4H^{2\frac{1}{2}}O^2$. Da aber das Salicin als ein indifferenter Körper keine bestimmte Verbindung mit andern Körpern eingeht, so ist auch die wirkliche Grösse seines Mischungsgewichtes unbekannt, oder es kann vielmehr von einem Mischungsgewicht desselben gar keine Rede seyn, und seine Zusammensetzung wird daher ebenso gut durch jede andere Formel, wenn diese nur die relative Anzahl der Mischungsgewichte der einzelnen Elemente ausdrückt, z. B. durch $C^{10}H^{10}O^8$, $C^{12}H^{20}O^{16}$ u. s. f. dargestellt werden. — Der Alkohol scheint an sich ein indifferenter Körper zu seyn, und seine Zusammensetzung würde am einfachsten durch die Formel C^2H^4O dargestellt werden. Man kann jedoch den Alkohol als ein Hydrat des Aethers betrachten, und wenn daher ein Mischungsgewicht des Aethers bestimmt werden kann, so hat

auch der Alkohol ein Mischungsgewicht, das grösser seyn muss, als das des Aethers, sofern er als ein Hydrat des Aethers wirklich betrachtet wird. Der Aether aber kann als ein basischer Körper betrachtet werden, sofern er mit Säuren neutrale Verbindungen (Oxaläther, Essigäther u. s. f.) bildet, von denen man daher annimmt, dass sie aus 1 Mischungsgewicht Aether und 1 Mischungsgewicht Säure bestehen. Hieraus folgt dann weiter, dass das Mischungsgewicht des Aethers C^4H^5O , mithin das des Alkohols $C^4H^5O + H$ oder $C^4H^6O^2 = 2 \times C^2H^3O$ ist.

Was nun aber die *differenten* organischen Substanzen, d. h. die Säuren und Basen betrifft, so kommt diesen ein eigentliches Mischungsgewicht zu, dessen Grösse durch die Analyse der Verbindungen, welche sie mit Basen und Säuren bilden, bestimmt werden muss.

Ist die organische Substanz eine *Säure*, so verbindet man sie mit Bleioxyd zu einem neutralen Salz auf folgende Weise. Man sättigt, wenn das Bleisalz im Wasser löslich ist, reines Bleioxyd mit der Säure und lässt krystallisiren. Ist aber (wie gewöhnlich) das Bleisalz im Wasser unauflöslich, so bereitet man zuerst eine vollkommen neutrale und reine Verbindung der Säure mit Kali oder Natron, löst diese in Wasser auf, und giesst zu dieser Lösung, unter beständigem Umrühren, tropfenweise eine wässrige Lösung von krystallisirtem salpetersaurem Bleioxyd, wodurch das organischsaure Bleisalz gefällt wird; man setzt jedoch nicht so viel salpetersaures Bleioxyd zu, dass die ganze Menge des organischsauren Alkalis zersetzt wird. Der Niederschlag wird auf einem Filter gewaschen, getrocknet u. s. f. Bei einigen organischen Säuren hält es sehr schwer, sie mit Bleioxyd zu einem neutralen Salz zu verbinden, so z. B. bei der Citronensäure. Manche neutrale Bleisalze werden schon beim Auswaschen mit kaltem Wasser zersetzt, indem saures, sich lösendes, und basisches, ungelöst bleibendes Salz gebildet wird, was man an der sauren Reaction der Abwasch-

wasser erkennt. Bisweilen wird ein solches Salz zwar nicht durch kaltes, aber durch kochendes Wasser zersetzt: dann muss es mit kaltem Wasser ausgewaschen werden. Einige solcher Salze werden aber auch durch kochendes Wasser nicht zersetzt: diese stellt man dann am besten auf die Weise dar, dass man die wässrige Lösung des salpetersauren Bleioxyds der *kochenden* Lösung des organischsauren Alkalis zufügt; der Niederschlag wird dann körnig und dichter, als wenn jene Lösung kalt ist, und lässt sich leichter auswaschen. — Im Allgemeinen ist es daher vorzuziehen, statt eines neutralen Bleisalzes ein neutrales Silbersalz darzustellen, theils weil das Silberoxyd weit mehr als das Bleioxyd geneigt ist, neutrale Salze zu bilden, theils weil die Silbersalze das Wasser weniger hartnäckig zurückzuhalten scheinen, als die Bleisalze (wie denn z. B. es leicht ist, ein wasserfreies benzoësaures Silberoxyd zu erhalten, während das benzoësaure Bleioxyd eine Portion Wasser sehr hartnäckig zurückhält), theils weil die Analyse des Silbersalzes einfacher ist als die des Bleisalzes, indem man ersteres bloß (in einem Porzellanschälchen) zu glühen braucht, um aus dem Gewicht des Rückstandes (der metallisches Silber ist) die relative Menge der Säure und Basis zu erfahren. Ist das Silbersalz im Wasser unlöslich, so wird es nach der so eben angegebenen Methode bereitet; ist es dagegen im Wasser löslich, so bringt man die im Wasser gelöste Säure mit Silberoxyd oder kohlensaurem Silberoxyd in Berührung.

Wird nun nach der bereits angegebenen Methode die Analyse eines solchen neutralen Blei- oder Silbersalzes, und hierauf die Elementar-Analyse der Säure selbst gemacht, so erfährt man aus ersterer die Grösse des Mischungsgewichts der Säure, und aus letzterer die absolute Anzahl der Mischungsgewichte der einzelnen in die Zusammensetzung der Säure eingehenden Elemente. Wenn man z. B. die relative Menge der Säure und Basis in einem neutralen Silbersalz

kennt, so findet man das Mischungsgewicht der Säure durch folgende Rechnung. Wie sich verhält das Gewicht der Säure zu dem Gewicht des Silberoxyds in dem analysirten Silbersalz, so verhält sich das Mischungsgewicht der Säure zu dem (der Grösse nach bekannten) Mischungsgewicht des Silberoxyds. Aus der durch die Elementaranalyse der Säure gleichfalls bekannten relativen Menge des in einem Mischungsgewicht Säure enthaltenen Kohlenstoffs, Wasserstoffs, Sauerstoffs u. s. f. folgt das absolute Gewicht dieser in einem Mischungsgewicht Säure enthaltenen Elemente, und man findet dann unmittelbar, ein wie Vielfaches diese Gewichte von den Mischungsgewichten der genannten Elemente sind, d. h. wie viele Mischungsgewichte Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff u. s. f. 1 Mischungsgewicht Säure enthält.

Ist die organische Substanz eine *Salzbasis*, so kann ihr Mischungsgewicht auf zweierlei Weise bestimmt werden.

1. Man sättigt die Basis sehr genau mit Schwefelsäure und lässt das schwefelsaure Salz krystallisiren. Eine abgewogene Menge des krystallisirten Salzes wird in Wasser gelöst und durch salzsauren Baryt gefällt: aus dem Gewicht des gebildeten schwefelsauren Baryts erfährt man die Menge der in dem Salz enthaltenen Schwefelsäure. Eine andere abgewogene Menge des krystallisirten schwefelsauren Salzes wird durch Kupferoxyd zersetzt und blos die Menge der gebildeten Kohlensäure bestimmt, woraus sich die Menge der Kohle und somit die Menge der mit der Schwefelsäure verbundenen Basis ergibt, da die Zusammensetzung der Basis vermöge einer vorher gemachten Analyse bekannt ist. Findet man, dass die Summe der Gewichte der Schwefelsäure und der Basis kleiner ist als das Gewicht des krystallisirten schwefelsauren Salzes, so besteht das Fehlende in Krystallwasser. Da nun das Salz ein neutrales ist, d. h. aus 1 Mischungsgewicht Säure und 1 Mischungsgewicht Basis besteht, so verhält sich das Gewicht der Schwefel-

säure zu dem Gewicht der damit verbundenen Basis, wie das Mischungsgewicht der Schwefelsäure zu dem Mischungsgewicht dieser Basis, und dieses letztere ist somit gefunden. — Da sich bei der Zersetzung des neutralen Salzes, welches die organische Basis mit Schwefelsäure bildet, durch Kupferoxyd, etwas schwefligsaures Gas bilden kann, welches von dem Kaliapparat verschluckt wird und daher die Menge der Kohlensäure vermehren würde, so muss man zwischen der Chlorcalciumröhre und dem Kaliapparat eine Röhre anbringen, die ein Gemeng von Borax und braunem Bleisuperoxyd enthält, welches das schwefligsaure Gas absorbiert.

2. Man bestimmt die Gewichtszunahme, welche die trockene Basis erfährt, wenn sie mit trockenem salzsaurem Gas gesättigt wird. — Liebig.

Die abgewogene organische Basis befindet sich in einer Kugel, durch welche man salzsaures Gas leitet, das vorher durch eine lange, mit Chlorcalcium gefüllte, Röhre geführt wird; von der andern Seite ist die Kugel ebenfalls mit einer kleinen Chlorcalciumröhre in Verbindung gesetzt. Man gibt der Kugel von Zeit zu Zeit Stösse, um die Basis mit dem Gas in vollkommene Berührung zu bringen und dadurch die Verbindung beider zu befördern; auch erwärmt man die Kugel bis auf 100°. Nachdem das salzsaure Gas längere Zeit (1 Stunde) durch die Kugel geleitet worden, entfernt man den Salzsäureentwicklungs-Apparat, und bläst, um das in der Kugel befindliche salzsaure Gas fortzujagen, durch die lange mit jenem Apparat verbunden gewesene Chlorcalciumröhre atmosphärische Luft ein, und wiegt hierauf die Kugel von Neuem. Die wässrige Lösung des so gebildeten salzsauren Salzes muss neutral seyn, und die mittelst eines Silbersalzes zu bestimmende Menge Salzsäure der Gewichtszunahme gleich seyn, welche die Basis durch ihre Verbindung mit salzsaurem Gas erfahren hat. — Das Gewicht der Salzsäure verhält sich zu dem Gewicht der Basis, wie das Mischungsgewicht der Salzsäure zu dem gesuchten Mischungsgewicht der Basis.

B) Bestimmung der Zusammensetzung von Verbindungen zweiter und höherer Ordnung.

Zu den Verbindungen zweiter Ordnung gehören die Hydrate der Säuren und Basen, die wasserfreien Verbindungen der Säuren mit Basen, z. B. schwefelsaures Kali, die wasserfreien Verbindungen der Chlor-, Brom-, Jod-, Fluor-, Schwefel- u. s. f. Metalle mit den Verbindungen, welche dieselben Elemente mit andern Metallen oder mit Wasserstoff bilden, z. B. Chlorplatinkalium, wasserstoffschwefliges Schwefelkalium, Fluorsiliciumkalium, Fluorwasserstoff-Fluorsilicium (saure flusssäure Kieselerde), die wasserhaltenden Chlormetalle, z. B. krystallisirtes Chlorbaryum u. s. f.

Zu den Verbindungen dritter Ordnung gehören die Krystallwasser enthaltenden Verbindungen der Säuren mit Basen (krystallisirtes schwefelsaures Natron), die wasserhaltenden Doppelchlorüre, Doppelcyanüre u. s. f. (krystallisirtes Cyaneisenkalium), die wasserfreien sauerstoffsäuren Doppelsalze (wasserfreier Alaun) u. s. f.

Zu den Verbindungen vierter Ordnung gehören die wasserhaltigen sauerstoffsäuren Doppelsalze (krystallisirter Alaun, krystallisirtes weinsaures Kali-Natron) u. s. f.

Wir wollen vor Allem untersuchen, wie der in Verbindungen zweiter und höherer Ordnung so häufig vorkommende Wassergehalt bestimmt werden kann.

Am Allgemeinsten anwendbar ist die Methode, dass man die Menge aller übrigen Bestandtheile, ausser dem Wasser, bestimmt. Ist die Summe der Gewichte dieser Bestandtheile dem Gewicht der analysirten Verbindung gleich, so enthält letztere kein Wasser; ist sie kleiner als dieses Gewicht, so ergibt sich die Menge des Wassers aus dem Gewichtsunterschied. Man hat jedoch selten nöthig, die-

dieser in vielen Fällen umständlichen Methode sich zu bedienen.

Wenn in einer wasserhaltigen Verbindung das Wasser die Rolle einer Säure oder einer Basis spielt, so treibt man dasselbe durch eine stärkere Säure oder Basis aus, die mit der Basis oder Säure ein neutrales wasserfreies Salz bildet. — Das Wasser des Kalihydrats z. B. lässt sich auf die Weise bestimmen, dass man eine gewogene Menge desselben mit einem Ueberschuss von gegläuhter Kieselsäure, deren Gewicht ebenfalls bekannt ist, mengt, und bis zum Glühen erhitzt. Zieht man das Gewicht des Rückstandes von der Summe der Gewichte des Kalihydrats und der Kieselsäure ab, so erhält man die Menge des in dem Kalihydrat enthaltenen Wassers. Man kann auch das Kalihydrat mit Schwefelsäure sättigen, abdampfen und glühen. Aus dem Gewicht und der bekannten Zusammensetzung des schwefelsauren Kalis findet man die Menge von wasserfreiem Kali, welche in einer gegebenen Menge von Kalihydrat enthalten ist. Ebenso kann man das Kalihydrat in Chlorkalium verwandeln, und aus dem Gewicht dieses letzteren die Menge des Wassers bestimmen u. s. f. Um die Menge des in dem Vitriolöl enthaltenen Wassers zu bestimmen, verdünnt man ein bekanntes Gewicht von Vitriolöl mit Wasser, fällt die Schwefelsäure durch in Wasser gelösten salzsauren Baryt aus, nimmt den gebildeten schwefelsauren Baryt auf ein Filter, wäscht und glüht ihn. Aus der Menge und der bekannten Zusammensetzung des schwefelsauren Baryts findet man die in der bekannten Menge von Vitriolöl enthaltene Menge wasserfreier Schwefelsäure, mithin auch die des Wassers. — Soll die Menge des in möglichst concentrirter Salpetersäure enthaltenen Wassers bestimmt werden, so sättigt man eine abgewogene Menge dieser Säure mit Barytwasser, entfernt den überschüssigen Baryt durch kohleensaures Gas, das man in die Flüssigkeit leitet, erhitzt letztere, um überschüssige Kohlensäure, welche etwas kohleensauren Baryt gelöst halten könnte, zu verflüchtigen, filtrirt, dampft ab, trocknet den Rückstand in der Hitze und wiegt ihn. Aus der Menge und bekannten Zusammensetzung des (wasserfreien) salpetersauren Baryts findet man die Menge wasserfreier Säure,

mithin auch die Menge Wasser, welche eine gegebene Menge wasserhaltiger Salpetersäure enthält. Sehr allgemein anwendbar für solche Bestimmungen ist das Bleioxyd, von dem man zu der wasserhaltigen Säure einen Ueberschuss zusetzt, abdampft und den Rückstand scharf trocknet, oder (sofern die Verbindung durch Glühhitze nicht zersetzt wird) glüht. Zieht man das Gewicht des so erhaltenen Rückstandes von der Summe der Gewichte des zugesetzten Bleioxyds und der wasserhaltigen Säure ab, so zeigt die Differenz die Menge des in der Säure enthaltenen Wassers an. In den angeführten Beispielen wird die Menge des Wassers wirklich nach der vorhin angeführten Methode bestimmt; die Methode ist aber in diesen Fällen nicht verwickelt, weil nur das Gewicht einer einzigen Substanz zu bestimmen ist.

Wird, wie dieses häufig der Fall ist, die wasserhaltige Verbindung durch Glühen nicht zersetzt, sondern entledigt sie sich dabei bloß ihres Wassers, so findet man ihren Wassergehalt aus dem Verlust, den sie beim Glühen erleidet (neutrale schwefelsaure, phosphorsaure, arseniksaure Alkalien, borsäure Salze u. s. f.). Man muss sich aber durch vorläufige Versuche überzeugt haben, ob die Substanz eine sehr starke oder nur eine schwache Glühhitze erträgt, ohne zersetzt zu werden; einige Substanzen müssen, um alles Wasser zu verlieren, sehr anhaltend geglüht werden. Mehrere wasserhaltige Verbindungen, die durch Glühen zersetzt werden, verlieren ihr Wasser schon in ganz gelinder Wärme, oder wenn sie neben Vitriolöl in den luftleeren Raum gebracht werden; hieher gehören namentlich, wie bereits angeführt wurde, die meisten organischsauren Salze, das Cyaneisenkalium u. s. f.; auch mehrere wasserhaltige salpetersaure Salze gehören hieher, sofern sie ihr Wasser noch unter der Rothglühhitze, bei welcher sie anfangen zersetzt zu werden, verlieren. In einigen Salzen, die durch Glühen zersetzt werden, lässt sich der Wassergehalt auf die Weise bestimmen, dass man das Salz mit einem grossen Ueberschuss von frisch geglühtem Bleioxyd in einem Platintiegel

menget, und noch überdiess mit Bleioxyd bedeckt, hierauf anfangs mässig, dann bis zum anfangenden Schmelzen des Bleioxyds erhitzt. — Es versteht sich, dass die Menge des Bleioxyds genau bestimmt werden muss; frisch geglüht muss dasselbe desswegen seyn, damit es die Kohlensäure verliere, die es aus der Luft aufgenommen haben konnte. — Diese Methode ist namentlich für die Bestimmung des Wassergehalts einiger schwefelsauren Salze, die durch Glühen zersetzt werden, wie des schwefelsauren Eisenoxyduls, des Alauns, anwendbar, sofern die Schwefelsäure dann an das Bleioxyd tritt, das schwefelsaure Bleioxyd aber durch Hitze nicht zersetzt wird. — Das Krystallwasser des schwefelsauren Eisenoxyduls dürfte jedoch mit grösserer Sicherheit mittelst der zuerst angegebenen Methode bestimmt werden, indem man die Menge der Schwefelsäure und des Eisenoxyduls bestimmte, worauf die des Wassers aus dem Gewichtsverlust gefunden wird. Die Menge des Eisenoxyduls jedoch lässt sich nicht direct bestimmen, sondern wird aus der des Eisenoxyds, in welches man das Oxydul verwandelt, berechnet.

In einigen Salzen gehört das Krystallwasser wesentlich zur Existenz der Verbindung; sie werden durch Erhitzen zersetzt, ehe sie das Wasser verlieren. In solchen Fällen ist nur allein die zuerst angeführte Methode anwendbar, nach welcher die Menge der Säure und Basis bestimmt und die des Wassers aus dem Gewichtsverlust erschlossen wird. — Hieher gehören z. B. die phosphorig- und unterphosphorigsauren Salze. Die phosphorige- oder unterphosphorige Säure einer abgewogenen Menge des Salzes wird durch Uebergiessen mit Salpetersäure, Abdampfen und Glühen, in Phosphorsäure verwandelt und das gebildete doppelt-phosphorsaure Salz gewogen. Man bestimmt dann die in demselben enthaltene Menge der Basis, und findet hieraus die der Phosphorsäure, woraus ferner, da die Zusammensetzung aller dieser Säuren bekannt ist, die Menge der phosphorigen- oder unterphosphorigen Säure sich ergibt. Zieht man diese Menge nebst der der Basis vom dem Gewicht des Salzes ab, so findet man die Menge des Wassers. — Hieher

gehören ferner mehrere Verbindungen der sogenannten organischen Säuren mit Basen. In einem solchen Fall macht man die Analyse der Säure mittelst Kupferoxyd, wie wenn das Salz wasserfrei wäre. Man sucht nun ein Salz zu erhalten, das an sich wasserfrei ist, oder aus welchem doch das Wasser durch die gewöhnlichen Mittel entfernt werden kann, und macht wieder die Analyse der in dem Salz enthaltenen (wasserfreien) Säure. Man wird dann finden, dass im ersteren Fall mehr Wasserstoff und Sauerstoff in dem zur Wasserbildung erforderlichen Verhältniss erhalten wird als im letzteren, dass also das erstere Salz fertig gebildetes Wasser enthielt, dessen Elemente nicht den Elementen der wasserfreien Säure selbst angehören. Daher kommt es auch, dass man bisweilen die Analyse einer wasserfreien Säure gemacht zu haben glaubte, während dieser Säure in der That noch Wasser beigemischt war, sofern das der Analyse unterworfenen Salz dieser Säure Wasser enthielt, das man durch die gewöhnlichen Mittel nur nicht entfernen konnte, dessen Bestandtheile man dann irrigerweise denen der Säure selbst zurechnete. So hatte Berzelius in der Benzoëssäure mehr Wasserstoff und Sauerstoff (in dem zur Wasserbildung erforderlichen Verhältniss) gefunden, als Liebig und Wöhler, weil er das benzoëssäure Bleioxyd, Liebig und Wöhler dagegen das benzoëssäure Silberoxyd der Analyse unterwarfen, ersteres Salz aber Wasser zurückhält; aus derselben Ursache hatten Liebig und Wöhler die Weinschwefelsäure für Alkohol-Schwefelsäure erklärt, während sie Aether-Schwefelsäure ist u. s. f. —

Sehr viele Salze enthalten kein Krystallwasser, wovon man sich, wenn solche Salze Glühhitze ohne Zersetzung ertragen, leicht überzeugt, indem sie dabei keinen Gewichtsverlust erleiden. Viele Salze aber, die kein Krystallwasser enthalten, wie z. B. so viele salpetersaure Salze, werden in der Glühhitze zersetzt. Die Abwesenheit des Krystallwassers ergibt sich dann daraus, dass sie in bedeutend erhöhter Temperatur, bei welcher sie noch nicht zersetzt werden, bei welcher aber andere Salze ihr Krystallwasser verlieren, keinen Gewichtsverlust erleiden; noch bestimmter

aber daraus, dass wenn man sie durch Glühen wirklich zersetzt, kein wasserstoffhaltiges Product gebildet wird.

Sehr viele Salze aber, welche kein Krystallwasser, d. h. kein chemisch gebundenes Wasser enthalten, enthalten mechanisch eingeschlossenes Wasser, dessen Vorhandenseyn sich gewöhnlich durch das heftige Decrepitiren zu erkennen gibt, welches sich beim Erhitzen des Salzes einstellt. Die Menge dieses den Krystallen mechanisch beigemengten Wassers, welches von eingeschlossener Mutterlauge herrührt, ist, zumal bei kleinen Krystallen, immer sehr gering, und dieses mechanisch beigemengte Wasser geht schon beim Trocknen des zerriebenen Krystalls zwischen Fliesspapier in sehr gelinder Wärme fort. Enthält ein Salz *blos* mechanisch beigemengtes, kein chemisch gebundenes Wasser, so glüht man dasselbe, wenn es Glühhitze erträgt, oder erhitzt es doch so stark, als ohne Zersetzung angeht.

Die Bestimmung der Menge des Krystallwassers in Salzen, welche zugleich mechanisch beigemengtes Wasser enthalten, ist mit grossen Schwierigkeiten verbunden, zumal wenn solche Salze geneigt sind, an der Luft zu verwittern oder zu zerfliessen. Neben den Vorsichtsmaassregeln, deren nothwendige Beachtung sich in solchen Fällen von selbst versteht, ist besonders darauf Rücksicht zu nehmen, dass man zur Untersuchung *möglichst kleine* Krystalle anwende.

Nachdem wir gesehen haben, wie die Menge des in Verbindungen höherer Ordnung so allgemein auftretenden Wassers in den verschiedenen Fällen bestimmt werden kann, haben wir noch von den Methoden zu sprechen, mittelst welcher die Menge der Säuren und Basen in den eigentlichen Salzen, die Menge der einzelnen Salze in den Doppelsalzen, der einzelnen Chlorverbindungen u. s. f. in den Doppelchlorüren u. s. f. bestimmt werden kann. Wir wer-

den nicht nöthig haben, uns in dieser Beziehung in ein grosses Detail einzulassen, da die anzuwendenden Methoden, wenige schwierige Fälle abgerechnet, gleichsam von selbst sich darbieten.

Bei diesen Bestimmungen wird man ebenfalls wieder entweder synthetisch oder analytisch verfahren können, d. h. man wird untersuchen

1) wie gross die Menge des Salzes, Doppelsalzes, Doppelchlorürs u. s. f. ist, die aus einer bekannten Menge von Säure oder Basis, von einfachem Salz oder einfachem Chlorür u. s. f. gebildet werden kann, oder aber:

2) wie viel Säure oder Basis, einfaches Salz, einfaches Chlorür u. s. f. aus einer bekannten Menge eines Salzes, Doppelsalzes, Doppelchlorürs u. s. f. sich ausscheiden lässt; und es wird in einem Fall die synthetische, in einem andern die analytische Methode vorzuziehen seyn.

Da wir ferner die Zusammensetzung der Säuren, Basen, einfachen Chlorüre u. s. f. als bekannt voraussetzen dürfen, so wird es nicht nöthig seyn, die Menge der Säure, der Basis, des einfachen Chlorürs u. s. f. selbst zu bestimmen, welche mit einer Basis, einer Säure, einem andern einfachen Chlorür, ein Salz oder ein Doppelchlorür u. s. f. bildet, sondern die Bestimmung der Menge des Radicals der Säure oder Basis, des Chlorürs u. s. f. wird genügen.

Einige Beispiele mögen zur Erläuterung dienen. — Die Zusammensetzung des schwefelsauren Bleioxyds wird *synthetisch* bestimmt, wenn man eine bekannte Menge von Bleioxyd in schwefelsaures Bleioxyd verwandelt, und letzteres wiegt. Man löst das Bleioxyd in Salpetersäure auf, setzt überschüssige Schwefelsäure zu, dampft ab und glüht den Rückstand, wodurch alle Salpetersäure und der Ueberschuss der Schwefelsäure entfernt wird. — *Analytisch* wird die Zusammensetzung des schwefelsauren Bleioxyds bestimmt, wenn man in einer gegebenen Menge dieses Salzes entweder

die Menge der Schwefelsäure oder die des Oxyds bestimmt. Man schmilzt das Salz mit dem Dreifachen seines Gewichts an kohlen saurem Natron zusammen, behandelt die Masse mit Wasser, wobei das Bleioxyd ungelöst zurückbleibt, welches gegläht und gewogen wird. Eine Spur von Bleioxyd löst sich dabei im Wasser, worauf bei einer genauen Untersuchung Rücksicht zu nehmen wäre. Oder: man übersättigt die (schwefelsaures und überschüssiges kohlen saures Natron enthaltende) Auflösung mit Salpetersäure, fällt die Schwefelsäure durch ein Barytsalz aus, und bestimmt ihre Menge aus dem erhaltenen schwefelsauren Baryt u. s. f. Wird im ersteren Fall die Menge des Bleioxyds, im letzteren die der Schwefelsäure von der bekannten Menge des Bleisalzes abgezogen, so findet man die Menge des andern Bestandtheils desselben.

Die Zusammensetzung des schwefelsauren Baryts wird am besten auf synthetischem Wege bestimmt, indem man untersucht, wie viel schwefelsauren Baryt eine gegebene Menge von Baryt erzeugt; nur pflegt man dabei nicht reinen Baryt anzuwenden, wie man z. B. zur Bestimmung der Zusammensetzung des schwefelsauren Bleioxyds reines Bleioxyd anwendet, sondern man bedient sich dazu des kohlen sauren Baryts, dessen Zusammensetzung daher zuvor bestimmt seyn muss und *analytisch* aus dem Gewichtsverlust bestimmt wird, den eine bekannte Menge von kohlen saurem Baryt bei der Behandlung mit wässerigen Säuren, welche die Kohlensäure als Gas austreiben, erleidet. — Wird nemlich eine abgewogene Menge von kohlen saurem Baryt in Salpetersäure aufgelöst, so ist vermöge der bekannten Zusammensetzung dieses Salzes die Menge des in der Auflösung befindlichen (wasserfreien) Baryts bekannt, und wenn daher durch Schwefelsäure aller gelöste Baryt niedergeschlagen wird, so hat man blos noch nöthig, den gebildeten schwefelsauren Baryt zu glühen und zu wägen, um die

Menge von wasserfreier Schwefelsäure zu erfahren, welche eine gegebene Menge von Baryt bei seiner Verwandlung in schwefelsauren Baryt aufnimmt.

Ganz auf dieselbe Weise wird die Zusammensetzung des selensauren Baryts bestimmt, der in verdünnten freien Säuren ebenso unlöslich ist, wie der schwefelsaure Baryt. Man schlägt aus einer Auflösung von salpetersaurem Baryt in Wasser, deren Barytgehalt bekannt ist, den Baryt durch überschüssige Selensäure nieder, und bestimmt das Gewicht des selensauren Baryts. — Wie man aus der bekannten Zusammensetzung dieses Salzes die der Selensäure erschliesse, ist oben S. 1877. gezeigt worden.

Die Zusammensetzung aller im Wasser löslichen schwefelsauren Salze lässt sich sehr leicht aus der Menge des schwefelsauren Baryts bestimmen, die eine gegebene Menge derselben, durch ein lösliches Barytsalz zersetzt, liefert.

Die Zusammensetzung der schwefelsauren Salze lässt sich aber auch auf die Weise (synthetisch) bestimmen, dass man eine bekannte Menge von Schwefel oder eine bekannte Menge von dem Metall der Basis in ein schwefelsaures Salz verwandelt und dieses wiegt. Denn aus der bekannten Menge des Schwefels oder des Metalls der Basis ergibt sich die der Schwefelsäure oder der Basis (sofern die Zusammensetzung dieser Verbindungen bekannt ist), mithin auch die Menge des andern Bestandtheils des Salzes, da die Menge des letzteren ebenfalls bekannt ist. Man braucht z. B., um die Zusammensetzung des schwefelsauren Bleioxyds zu bestimmen, bloß eine gegebene Menge von metallischem Blei in Salpetersäure zu lösen, einen kleinen Ueberschuss von Schwefelsäure zuzusetzen, abzukochen, den Rückstand zu glühen und zu wägen. Aus dem bekannten Gewicht des Bleis und der bekannten Zusammensetzung des Bleioxyds ergibt sich die Menge des Bleioxyds, mithin auch die der Schwefelsäure. — Es ist klar, dass im Allgemeinen die

Zusammensetzung eines Salzes aus der bekannten Menge des Radicals der Basis (Metalls) leichter bestimmt wird, als aus der bekannten Menge des Radicals der Säure, weil fast alle Basen feuerbeständig sind, mithin ein Ueberschuss derselben durch Hitze nicht verjagt werden kann, während sehr viele Säuren flüchtig sind, und daher im Ueberschuss zugesetzt werden dürfen, weil sich ein solcher wieder entfernen lässt.

Ich habe absichtlich die schwefelsauren Salze zuerst beispielsweise angeführt, um den bei solchen Untersuchungen zu befolgenden Gang anzudeuten, denn durch die Schwefelsäure werden die meisten übrigen Säuren aus ihren Verbindungen mit Basen entweder unzersetzt oder in zersetzter Gestalt ausgetrieben und verflüchtigt, und aus der bekannten Zusammensetzung der schwefelsauren Salze lässt sich daher die der Salze der übrigen Säuren leicht bestimmen, vorausgesetzt, dass die Bestimmung des Wassergehalts des Salzes keinen besonderen Schwierigkeiten unterliegt, und nicht etwa auch die Bestimmung der Menge der Säure nöthig machen sollte. Soll z. B. die Zusammensetzung eines salpetersauren, chlorsauren, bromsauren, iodsäuren, cyansauren, oxalsauren, kohlsauren u. s. f. Salzes bestimmt werden, so wird eine abgewogene Menge desselben in schwefelsaures Salz verwandelt, und aus der bekannten Zusammensetzung des letzteren die Menge der Basis, mithin auch die der Säure des salpetersauren, chlorsauren und s. s. f. Salzes gefunden. Diese Methode ist jedoch blos in den Fällen ausführbar, wo die Schwefelsäure mit der Basis des Salzes ein durch Glühhitze nicht zersetzbares neutrales Salz bildet, d. h. wenn die Basis ein fixes Alkali oder Bleioxyd ist. Ist aber die Basis eine Erde oder ein anderes schweres Metalloxyd, als Bleioxyd, so lässt sich die Zusammensetzung solcher Salze noch weit einfacher bestimmen, sofern dieselben dann durch Glühhitze allein vollständig zersetzt werden und die reine Basis zurücklassen. — Die salpetersauren

Alkalien werden zwar durch Glühhitze auch zersetzt, ihre Zusammensetzung würde sich jedoch aus dem Gewicht der nach dem Glühen zurückbleibenden Basis oft nicht mit Genauigkeit bestimmen lassen, 1) weil überhaupt eine vollständige Zersetzung durch Glühhitze zum Theil sehr schwierig ist, 2) weil dem Oxyd in einigen Fällen Superoxyd beigemengt seyn kann (Kali, Natron, Baryt), 3) weil einige Alkalien sehr begierig Wasser anziehen; alle diese Schwierigkeiten fallen bei den salpetersauren Erden und schweren Metalloxyden weg. — Die chloresauren, bromsauren u. s. f. Alkalien werden durch Glühhitze zwar zersetzt, hinterlassen aber Chlor-, Brom- u. s. f. Metalle, während die chloresauren Erden und schweren Metalloxyde durch Glühen in Erde, Metalloxyd oder Metall zersetzt werden. Ebenso werden auch alle oxalsaure und kohlen-saure Erden und schwere Metalloxyde durch Glühen in Erde, Metalloxyd oder Metall zersetzt, während die oxalsauren Alkalien zunächst in kohlen-saure Alkalien, die Mehrzahl dieser letzteren aber selbst durch eine starke Rothglühhitze nicht zersetzt wird,

Selbst die Zusammensetzung von solchen alkalischen Salzen, die eine feuerbeständige, im Wasser lösliche Säure, wie Phosphorsäure, Borsäure, enthalten, lässt sich auf die so eben angeführte Weise bestimmen. Man löst das Salz in Wasser, oder wenn es in Wasser nicht löslich ist, in einer Säure (Salzsäure) auf und setzt Alkohol zu, in welchem die Phosphorsäure und Borsäure, nicht aber das schwefelsaure Salz löslich ist, dessen Menge, nachdem es mit Alkohol abgewaschen u. s. f., bestimmt wird. So lässt sich namentlich die Zusammensetzung des phosphorsauren Kalks und Strontians bestimmen. Bei dem Barytsalz braucht man keinen Alkohol zuzusetzen, weil der schwefelsaure Baryt im Wasser ganz unlöslich ist. Die Zusammensetzung der borsaurigen Salze lässt sich noch besser auf die Weise bestimmen, dass man die Borsäure in Form von Fluorbor-gas verflüchtigt, indem man das Salz durch eine Mischung von Flusssäure und Schwefelsäure zersetzt, abdampft und

den Rückstand glüht, wodurch wasserfreies schwefelsaures Salz erhalten wird.

Ist die feuerbeständige Säure im Wasser unlöslich, so kann man die Zusammensetzung des Salzes wiederum aus dem schwefelsauren Salz bestimmen, das man durch Zersetzung mittelst Schwefelsäure erhält, sofern letzteres Salz im Wasser löslich ist. So könnte man z. B. die Zusammensetzung des kieselsauren Kalis aus der Menge des schwefelsauren Kalis bestimmen, die man erhält, wenn man das Salz durch Schwefelsäure zersetzt, abdampft, den Rückstand mit Wasser behandelt, die Flüssigkeit von der Kieselsäure abfiltrirt, wieder abdampft und den Rückstand glüht. — Bildet dagegen die Basis mit Schwefelsäure ein unlösliches Salz, so wählt man eine andere Säure, z. B. Salzsäure, die mit derselben ein lösliches Salz bildet. — So würde man z. B. die Menge des Baryts im kieselsauren Baryt aus der Menge von Chlorbaryum bestimmen können, welche man bei der Zersetzung des Salzes durch Salzsäure erhält. Die Anwendung der Salzsäure ist auch bei der Bestimmung der Zusammensetzung des kieselsauren Kalis der der Schwefelsäure vorzuziehen, weil sich ein Ueberschuss der Salzsäure weit leichter verjagen lässt als ein Ueberschuss der Schwefelsäure.

Einige Salze werden durch Glühhitze so zersetzt, dass der Sauerstoff sowohl der Säure als der Basis entweicht, und eine Verbindung des Radicals der Säure mit dem Radical der Basis zurückbleibt, deren Zusammensetzung als bekannt angenommen werden kann. Die Zusammensetzung eines solchen Salzes kann daher aus der Menge dieser zurückbleibenden Verbindung bestimmt werden. So wird chlorsaures Kali durch Glühhitze in Chlorkalium zersetzt, und aus der bekannten Zusammensetzung des Chlorkaliums und des Kalis findet man die Menge des Kalis, mithin die der Chlorsäure in dem chlorsauren Kali. — Dass

hiermit zugleich die Zusammensetzung der Chlorsäure bestimmt werde, haben wir oben gesehen.

Alle organischsaure Salze, deren Basis entweder selbst feuerbeständig ist, oder doch ein feuerbeständiges Radical enthält, werden durch Glühhitze so zersetzt, dass entweder reine oder kohlensaure Basis, oder Metall, oder ein Gemeng von Metall und Oxyd bleibt; so bleibt beim Glühen der Verbindung einer organischen Säure mit Alaunerde, Kali, Silberoxyd, Bleioxyd, — Alaunerde, kohlensaures Kali, metallisches Silber, ein Gemeng von metallischem Blei und Bleioxyd zurück; die Zusammensetzung aller solcher organischsauren Salze lässt sich daher sehr leicht bestimmen, und ich will, da von diesem Gegenstand bereits die Rede gewesen ist, hier nur noch bemerken, dass wenn man z. B. die Zusammensetzung eines organischsauren Alkalis aus der Zusammensetzung des durch Glühen erhaltenen kohlensauren Alkalis unmittelbar nicht bestimmen will, man letzteres zuvor in Chlormetall oder schwefelsaures Alkali verwandelt.

Ueberhaupt also hat, wie man sieht, die Bestimmung der Zusammensetzung der *wasserfreien* Salze im Allgemeinen keine Schwierigkeit, da sich entweder die Menge der Säure oder die der Basis, oder beider zugleich auf irgend eine Weise leicht bestimmen lässt. Nur die Bestimmung des Wassergehaltes kann in einigen Fällen Schwierigkeiten verursachen und zwar namentlich dann, wenn das Wasser einen für die Existenz des Salzes wesentlichen Bestandtheil ausmacht, wie dieses z. B. bei den sauerstoffsäuren Ammoniaksalzen der Fall ist, bei denen die Bestimmung der Menge des (flüchtigen) Ammoniaks noch eine weitere Schwierigkeit darbietet. In diesem Fall verfährt man auf folgende Weise. Eine bestimmte Menge des Salzes wird mit einer gleichfalls bestimmten Menge einer starken Basis (am besten mit einem Ueberschuss von reinem gebranntem Kalk) in ei-

nem solchen Apparat erhitzt, dass nur das Ammoniak, nicht aber das Wasser entweichen kann; der Gewichtsverlust des Apparats zeigt daher unmittelbar den Ammoniakgehalt des Salzes an. Hat man dann noch überdiess durch einen besonderen Versuch die Menge der Säure bestimmt, so findet man die des Wassers, wenn man die Summe der Gewichte des Ammoniaks und der Säure von dem Gewicht des Salzes abzieht. Man bringt zu diesem Ende das mit Kalk gemengte Salz in eine Retorte, welche mit einer mit Kalihydrat gefüllten Röhre in Verbindung steht, und erhitzt das Gemenge stark. Alles Ammoniak und ein Theil des Wassers wird aus der Retorte ausgetrieben, aber nur das Wasser, nicht das Ammoniak, von dem Kalihydrat zurückgehalten. — Chlorcalcium kann in diesem Fall nicht gebraucht werden, weil es das Ammoniak verschluckt.

In den sauerstoffsauen Doppelsalzen ist gewöhnlich die Säure der beiden einzelnen Salze die gleiche, die Basis aber eine verschiedene. Soll daher die Zusammensetzung solcher Salze bestimmt werden, so ist es hinreichend, die Menge der Säure und der einen der beiden Basen zu bestimmen; besser ist es aber, wenn beide Basen quantitativ bestimmt werden, weil man dadurch eine Controle erhält. Man kann auch die Mengen des Wassers und der beiden Basen bestimmen, und hieraus die der Säure berechnen. — Die Zusammensetzung des Kalialauns z. B. lässt sich auf folgende Weise bestimmen. Eine bekannte Menge desselben wird in Wasser gelöst, die Schwefelsäure durch salzsauren Baryt gefällt, und aus der Menge des schwefelsauren Baryts die der Schwefelsäure berechnet. Aus der vom schwefelsauren Baryt abfiltrirten Flüssigkeit wird der Ueberschuss des Baryts durch Schwefelsäure niedergeschlagen, die Alaunerde hierauf durch kohlenensaures Ammoniak gefällt, ausgewaschen, geglüht und gewogen. Die filtrirte Flüssigkeit wird hierauf abgedampft, und der Rückstand geglüht und gewogen. Dieser Rückstand ist

schwefelsaures Kali, sofern zur Ausfällung des überschüssigen Baryts ein Ueberschuss von Schwefelsäure zugesetzt worden war. Zieht man die Schwefelsäure des schwefelsauren Kalis von der ganzen Menge der Schwefelsäure ab, so erhält man die mit der Alaunerde verbundene Menge Schwefelsäure u. s. f. Der Wassergehalt des Alauns findet sich dann, wenn man die Summe der Gewichte der Schwefelsäure, des Kalis und der Alaunerde von dem Gewicht des Alauns abzieht; er kann aber auch direct nach der S. 2008. angeführten Methode, durch Erhitzen einer gegebenen Menge von Alaun mit überschüssigem Bleioxyd, bestimmt werden. — Wird eine wässerige Lösung von saurem weinsaurem Kali mit Barytwasser versetzt, so erhält man beim Verdunsten ein neutrales, im Wasser schwerlösliches, wasserhaltiges Doppelsalz von weinsaurem Kali-Baryt, dessen Zusammensetzung auf folgende Weise bestimmt werden kann. Zuerst bestimmt man den Wassergehalt des Salzes nach der S. 1995. angeführten Methode. Hierauf wird das Salz geglüht, bis die Masse weiss geworden ist, der Rückstand (kohlen-saures Kali und kohlen-saurer Baryt) in Salzsäure gelöst, der Baryt durch Schwefelsäure gefällt und aus der Menge des schwefelsauren Baryts die des Baryts gefunden. Die vom schwefelsauren Baryt abfiltrirte Flüssigkeit wird abgedampft und der Rückstand geglüht; aus der so erhaltenen Menge des schwefelsauren Kalis findet man die des Kalis. Man hat mithin die Menge des Wassers, des Baryts und des Kalis bestimmt, und findet, indem man die Summe der so gefundenen Gewichte von dem des Doppelsalzes abzieht, die Menge der Weinsäure. — Man könnte auch die Menge der Weinsäure, des Baryts und des Kalis bestimmen, und würde auf diese Weise eine Controle für die Bestimmung des Wassers erhalten, welche in Fällen dieser Art immer wünschenswerth ist. Man würde aus der wässerigen Lösung des Doppelsalzes die Weinsäure durch wäs-

seriges essigsaures Bleioxyd niederschlagen, und aus dem weinsauren Bleioxyd leicht die Menge der wasserfreien Säure finden, weil die organischsauren Bleisalze, sofern sie überhaupt Wasser enthalten (was hier nicht einmal der Fall ist), von diesem in der Regel leicht befreit werden können. Man würde hierauf den Ueberschuss des Bleioxyds durch Schwefelwasserstoff ausfällen, die Flüssigkeit durch Erhitzen von überschüssigem Schwefelwasserstoff befreien, den Baryt durch Schwefelsäure fällen, und überhaupt wie vorhin verfahren, um die Menge des Baryts und des Kalis zu bestimmen.

Der Brechweinstein ist weinsaures Antimonoxydkali mit Krystallwasser; zugleich enthält er sogenanntes Decrepitationswasser. Man entfernt zuerst das mechanisch eingeschlossene Wasser, bestimmt dann die Menge des Krystallwassers nach den oben angeführten Methoden (dieses Salz namentlich muss zu diesem Zweck über 100° erhitzt werden), löst hierauf das Salz in Wasser, und schlägt das Antimon durch Schwefelwasserstoff nieder. Die filtrirte Flüssigkeit liefert beim Abdampfen nichts als saures weinsaures Kali (Weinstein), aus dessen Menge die der Weinsäure und des Kalis in dem Brechweinstein gefunden wird. Da man nun überdiess die Menge des Krystallwassers kennt, so hat man nicht nöthig, die Menge des Antimonoxyds besonders zu bestimmen. Um jedoch eine Controle zu erhalten, kann man eine andere Portion Brechweinstein in Wasser lösen, Salzsäure zusetzen, und das Antimon durch metallisches Eisen als Metall fällen; aus der Menge des Metalls findet man die des Oxyds.

Es ist kaum nöthig, von der Bestimmung der Zusammensetzung der Doppelchloride, Doppelbromide, Doppeliodide, ferner der sogenannten basischen salzsauren, bromwasserstoffsäuren, iodwasserstoffsäuren Salze noch besonders zu spre-

chen. Sind solche Doppelchloride, Doppelbromide u. s. f. im Wasser löslich, so wird man sie in Wasser lösen, und durch salpetersaures Silberoxyd das Chlor, Brom, Jod als Chlor-, Brom-, Jod-Silber fällen, und aus der Menge des Niederschlags die des Chlors u. s. f. finden. Da es mehrere unlösliche Jodmetalle gibt, so könnte man sich zur Ausfällung des Jods auch anderer Metallsalze, als eines Silber-salzes, bedienen. Man hat dann blos noch die Menge des Wassers und des einen der in die Verbindung eingehenden Metalle zu bestimmen. — Sind die Doppelverbindungen im Wasser nicht löslich, so löst man sie in Salpetersäure (wobei aber Erwärmung zu vermeiden), und schlägt das Chlor u. s. f. aus der Auflösung nieder u. s. f. Oft lässt sich auch das eine der beiden Metalle durch Schwefelwasserstoffgas oder durch Hydrothion-Ammoniak als Schwefelmetall niederschlagen, während das andere gelöst bleibt. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit wird dann der Schwefelwasserstoff durch wässeriges schwefelsaures Kupferoxyd, dessen Oxyd mit demselben Schwefelkupfer und Wasser bildet, entfernt, und dann das Chlor oder Brom durch salpetersaures Silber niedergeschlagen.

Handelt es sich von der Bestimmung der Zusammensetzung eines sogenannten basischen wasserstoffsäuren, z. B. salzsauren Salzes, so bestimmt man die Menge des Wassers, des Chlors, und die Menge des Metalloxyds, welche die ganze Menge des in der Verbindung enthaltenen Metalls zu liefern vermag. Aus der bekannten Zusammensetzung des Chlormetalls und des Metalloxyds findet man die Menge des mit dem Chlor verbundenen Metalls; zieht man die dieser Menge entsprechende Menge von Oxyd von dem gefundenen Gewicht des Oxyds ab, so findet man die in dem basischen Salz enthaltene Menge von Oxyd. Ist die Summe der Gewichte des Chlormetalls und des Metalloxyds kleiner als das Gewicht des basischen Salzes, so ist das Fehlende
Was-

Wasser, dessen Menge auch besonders bestimmt werden könnte. — Wenn man z. B. in dem basisch salzsauren Bleioxyd (Chlorblei-Bleioxyd) die Menge des Chlors und des schon fertig gebildeten Bleioxyds nebst derjenigen Menge Bleioxyd, welche das Blei des Chlorbleis zu liefern vermag, bestimmt, hierauf von der so gefundenen Menge von Bleioxyd so viel Oxyd abzieht, als erfordert wird, um dem Chlor des Chlorbleis die erforderliche Menge Blei zu liefern, so erhält man die in dem basischen Salz enthaltene Menge von Bleioxyd.

Bei der Bestimmung der Zusammensetzung von Doppelverbindungen des Fluors sind besondere Umstände zu berücksichtigen. Soll die Zusammensetzung einer festen, aus 2 Fluormetallen bestehenden Verbindung bestimmt werden, so wird man dieselbe durch Schwefelsäure zersetzen, und die Menge der so gebildeten beiden Oxyde bestimmen, wie wenn man es mit einem gewöhnlichen Doppelsalz zu thun hätte. Aus der Menge der Oxyde ergibt sich die der Metalle, und die Menge des Fluors findet man dann aus dem Gewichtsverlust. Enthält die Verbindung Wasser, so kann die Menge desselben bisweilen durch den Gewichtsverlust bestimmt werden, den sie beim Glühen erleidet. Es kommt aber hier der besondere Umstand in Betracht, dass mehrere Fluormetalle durch die gemeinschaftliche Wirkung der Luft und des Wassers in der Glühhitze theilweise zersetzt werden, indem Flusssäure entweicht und Metalloxyd gebildet wird. Der Wassergehalt einer solchen Verbindung wird daher sicherer auf die, schon oben S. 2008. angeführte, Weise bestimmt, dass man sie mit einem grossen Ueberschuss von fein geriebenem und frisch geglühtem Bleioxyd mengt, das Gemenge in eine Retorte bringt, mit Bleioxyd bedeckt und glüht. Es geht dann blos Wasser, ohne Spur von Säure, weg, und aus dem Gewichtsverlust findet man die Menge des Wassers.

Soll die Zusammensetzung einer aus einem Fluormetall und aus Fluorwasserstoffsäure bestehenden Verbindung be-

stimmt werden, so fragt es sich, ob sie Krystallwasser enthält oder nicht? Enthält sie kein Krystallwasser, so könnte man die Menge der Fluorwasserstoffsäure aus dem durch Glühen erfolgenden Gewichtsverlust bestimmen, indem dabei die Säure ausgetrieben wird, während das Fluormetall zurückbleibt. Da jedoch dieses Fluormetall dabei leicht theilweise in entweichende Fluorwasserstoffsäure und zurückbleibendes Oxyd zersetzt werden könnte, so ist es sicherer, nach der so eben angeführten Weise die Verbindung mit einer genau abgewogenen Menge Bleioxyd (etwa mit 6 mal so viel Bleioxyd, als die Menge der Fluorverbindung beträgt) zu mengen und zu glühen. Die Fluorwasserstoffsäure zersetzt sich dabei mit einem Theil des Bleioxyds in entweichendes Wasser und zurückbleibendes Fluorblei. Der Gewichtsverlust gibt die Menge dieses Wassers an, woraus die Menge des mit Fluor verbundenen Wasserstoffs, mithin die Menge der Fluorwasserstoffsäure, und folglich auch die Menge des mit dieser Säure verbundenen Fluormetalls sich ergibt. Man könnte auch noch ausserdem eine andere Portion der Verbindung durch Schwefelsäure zersetzen, und würde so aus der Menge des schwefelsauren Salzes die Menge des mit dem Fluor verbundenen Metalls, mithin, wenn diese letztere von dem Gewicht der Verbindung abgezogen wird, die Summe der Gewichte des Fluors und der Fluorwasserstoffsäure, folglich, da auch das Gewicht der Fluorwasserstoffsäure gefunden ist, die Menge des Fluors finden.

Enthält die Verbindung der Fluorwasserstoffsäure mit dem Fluormetall noch ausserdem Krystallisationswasser, so besteht das Wasser, welches beim Glühen derselben mit Bleioxyd entweicht, aus dem Krystallisationswasser der Verbindung und dem Wasser, welches der Wasserstoff der Flusssäure mit dem Sauerstoff eines Theils des Bleioxyds erzeugt. Man zersetzt eine andere Portion der Verbindung durch Schwefelsäure und findet dann aus der Menge des

gebildeten schwefelsauren Oxyds die Menge des Metalls in dem Fluormetall, mithin die des Fluormetalls selbst, folglich die gemeinschaftliche Menge der Fluorwasserstoffsäure und des Krystallisationswassers. Die mit Bleioxyd geglühte Verbindung besteht aus Bleioxyd, Fluorblei und dem Fluormetall. Da die Menge dieses Fluormetalls bekannt ist, so kennt man die Menge des Bleioxyds und des Fluorbleis (hypoth. wasserfreien flusssauren Bleioxyds) in der mit Bleioxyd geglühten Verbindung. Zieht man hiervon die bekannte Menge des Bleioxyds ab, so findet man die Menge der hypoth. wasserfreien Flusssäure, mithin auch die der Fluorwasserstoffsäure *). Da nun ferner die gemeinschaftliche

*) Man kann, gerade wie früher die Chlormetalle als Verbindungen von Oxyden mit hypothet. wasserfreier Salzsäure betrachtet wurden, auch die Fluormetalle als Verbindungen von Oxyden mit einer hypoth. wasserfreien Flusssäure betrachten. Das Fluorblei ist dann eine Verbindung dieser Säure mit Bleioxyd, und man findet die Menge dieser mit dem Bleioxyd verbundenen Säure, wenn man die durch die Analyse gefundene Menge des Bleioxyds von dem Gewicht des Fluorbleis abzieht. Aus der Menge dieser Säure findet man dann die ihr entsprechende Menge Fluor, indem man den Sauerstoff des Oxyds, welchen sie in einer sie sättigenden Basis voraussetzt, addirt, und aus der Menge des Fluors die der Fluorwasserstoffsäure. — Es bedarf jedoch dieses Umweges nicht. Aus der bekannten Menge des Bleioxyds und der bekannten Menge des Bleioxyds und Fluorbleis, welches letztere dadurch gebildet wurde, dass die Fluorwasserstoffsäure sich mit einem Theil des Bleioxyds in Fluorblei und Wasser zersetzt, findet man die Menge des Fluors auf folgende Weise. Es sey die Menge des zu der Verbindung zugesetzten Bleioxyds = a , die Menge des Gemenges von Bleioxyd und Fluorblei = b , das Atomgewicht des Fluors = p , das Atomgewicht des Sauerstoffs = q , die

Menge der Fluorwasserstoffsäure und des Krystallisationswassers bekannt ist, so ist damit auch die Menge dieses letzteren gefunden.

Die Zusammensetzung der sauren flusssauren Kieselerde (Fluorwasserstoff-Fluorsilicium), welche Säure nur in wässriger Lösung existiren kann, lässt sich auf folgende Weise bestimmen. Man schlägt durch überschüssiges kaustisches Ammoniak die Kieselerde, und aus der von dieser abfiltrirten Flüssigkeit durch salzsauren Kalk das Fluor (als Fluorcalcium) nieder. Aus der Menge der Kieselerde findet man die des Siliciums, und aus der bekannten Zusammensetzung des Fluorsiliciums die Menge des mit dem Silicium verbundenen Fluors. Zieht man diese Menge von der durch den Versuch bestimmten ganzen Menge des Fluors ab, so erhält man die Menge von Fluor, welche mit Wasserstoff verbunden ist, folglich die Menge der mit dem Fluorsilicium verbundenen Fluorwasserstoffsäure. — Da das Fluorsiliciumgas durch Wasser in sich ausscheidende Kieselerde und in saure flusssaure Kieselerde zersetzt wird, so könnte diese Bestimmung auch auf folgende Weise gemacht werden. Man leitet Fluorsiliciumgas in Wasser, bestimmt die Menge der sich ausscheidenden Kieselerde, hierauf (durch überschüssiges

gesuchte Menge des Fluors = x , so ist $x : b - a = p : p - q$, mithin $x = \frac{p(b-a)}{p-q}$. Aus der Menge des Fluors ergibt sich dann die Menge der Fluorwasserstoffsäure u. s. f. Hierbei ist vorausgesetzt, dass so wie 1 Atom Bleioxyd aus 1 At. Blei und 1 At. Sauerstoff besteht, auch 1 At. Fluorblei aus 1 At. Fluor und 1 At. Blei bestehe. Nimmt man dagegen, wie z. B. Berzelius, an, dass das Fluorblei aus 1 Doppelatom Fluor und 1 At. Blei bestehe, so muss bei obiger Berechnung das Gewicht eines Doppelatoms Fluor genommen werden.

Ammoniak) die Menge der in der Flüssigkeit gelösten Kieselerde. Aus der Menge der von selbst sich ausscheidenden Kieselerde findet man die Menge des, derselben entsprechenden Siliciums, so wie die Menge des mit diesem Silicium verbunden gewesenen Fluors, das in der Flüssigkeit nun in Form von Fluorwasserstoffsäure sich befindet; aus der durch Ammoniak gefällten Menge von Kieselerde aber ergibt sich die Menge des mit jener Fluorwasserstoffsäure in der sauren Flüssigkeit verbundenen Fluorsiliciums.

Diese Methode, die Menge der Kieselerde durch Fällung derselben mit Ammoniak zu bestimmen, gibt kein ganz genaues Resultat, weil die Kieselerde in diesem Zustand ziemlich löslich im Wasser ist, mithin nicht vollständig ausgefällt wird. Genauer lässt sich die Zusammensetzung der sauren flusssauren Kieselerde nach Berzelius auf folgende Weise bestimmen. Man setzt zu der sauren Flüssigkeit so lange wässriges kohlen-saures Natron hinzu, als noch ein Aufbrausen entsteht: es bildet sich schwerlösliches Fluorsiliciumnatrium, welches auf einem gewogenen Filter gesammelt, ausgewaschen, und hierauf in einem Platintiegel getrocknet wird; aus der bekannten Zusammensetzung dieses Doppelsalzes ergibt sich die Menge des darin enthaltenen Fluors und Siliciums. Da jedoch das Doppelsalz nicht ganz unlöslich im Wasser ist, so findet sich ein Theil desselben in der Flüssigkeit gelöst, welche ausserdem noch etwas saure flusssaure Kieselerde enthält, denn das kohlen-saure Natron durfte nicht im Ueberschuss zugesetzt werden, weil sonst, neben Fluorsiliciumnatrium, auch Kieselerde sich ausgeschieden haben würde. Man übersättigt jetzt die Flüssigkeit mit kohlen-saurem Natron, setzt eine Auflösung von Zinkoxyd in reinem Ammoniak zu und dampft bis nahe zur Trockenheit ab. Das Ammoniak entweicht, das Zinkoxyd scheidet sich aus und geht mit der Kieselerde eine unauflösliche Verbindung ein, die man mit heissem Wasser, in welchem sie nicht löslich ist, auswäscht. Das kieselsäurehaltige Zinkoxyd wird durch Salpetersäure zersetzt, die Flüssigkeit zur Trockenheit abgedampft, um die Kieselerde ganz unlöslich zu machen, der Rückstand

mit sauer gemachtem Wasser behandelt, welches das salpetersaure Zinkoxyd auflöst und die Kieselerde zurücklässt, deren Menge bestimmt wird. Um nun die in der Flüssigkeit enthaltene Menge des Fluors zu bestimmen, wird die von dem kiesel-sauren Zinkoxyd abfiltrirte alkalische Flüssigkeit, welche Fluornatrium und kohlen-saures Natron enthält, mit Essigsäure nicht vollkommen gesättigt, so dass sie noch etwas kohlen-saures Natron enthält, zur Trockenheit abgedampft (was ohne Verlust von Flusssäure geschieht, da die Flüssigkeit mit Essigsäure nicht übersättigt wurde, in welchem Fall etwas Flusssäure hätte in Freiheit gesetzt werden und somit verdampfen können), und der trockene Rückstand mit einer Mischung von Alkohol und Essigsäure übergossen; die kleine Menge von kohlen-saurem Natron wird jetzt vollends in essigsaures Natron verwandelt, und alles essigsäure Natron vom Alkohol gelöst, während Fluornatrium ungelöst bleibt, aus dessen Menge die des Fluors bestimmt wird. — Man hat somit die ganze Menge der Kieselerde und des Fluors, folglich die Zusammensetzung der sauren flus-sauren Kieselerde be stimmt.

Die Bestimmung der Zusammensetzung der den Silici-umverbindungen des Fluors entsprechenden Borverbindungen geschieht im Allgemeinen auf eine analoge Weise, ist jedoch, was die genaue Ausführung betrifft, zumal in dem Fall mit noch grösseren Schwierigkeiten verbunden, wenn die Menge der Borsäure bestimmt werden muss, weil sich die Menge dieser Säure bei weitem nicht so sicher wie die der Kiesel-säure bestimmen lässt. Da man weiss, dass das Fluorbor durch Wasser in Fluorwasserstoffsäure und Borsäure zer-setzt wird, so findet man aus der bekannten Zusammen-setzung dieser Säuren die des Fluorbors. Soll dann die Zusammensetzung einer Verbindung des Fluorbors mit einem Fluormetall bestimmt werden, so kann man die Doppelver-bindung durch Schwefelsäure zersetzen, und aus dem ge-bildeten schwefelsauren Oxyd die Menge des Fluormetalls und somit auch die Menge des Fluorbors bestimmen. Man

kann auch die Verbindung durch Glühhitze zersetzen, wobei das Fluorbor ausgetrieben wird und das Fluormetall zurückbleibt; schwerlich möchte aber auf diese Weise immer eine vollständige Zersetzung bewirkt werden. — Etwa vorhandenes Krystallwasser bestimmt man auch hier mittelst Bleioxyd.

Die Zusammensetzung der Verbindungen, welche das Ammoniak mit verschiedenen Chloriden, Bromiden, Jodiden und wasserfreien sauerstoffsäuren Salzen (vergl. S. 1807.) eingeht, lässt sich am besten auf synthetischem Wege bestimmen, indem man untersucht, um wie viel ein solcher Körper an Gewicht zunimmt, wenn er so viel Ammoniakgas mit sich verbindet, als er mit sich zu verbinden vermag. Man lässt Ammoniakgas, das zuvor, damit es seine Feuchtigkeit absetze, durch eine mit Kalihydrat gefüllte Röhre geleitet wird, in eine länglichte, zwischen zwei engen Röhren befindliche Glaskugel treten, in welcher eine abgewogene Menge der Substanz sich befindet, welche sich mit dem Ammoniak verbinden soll. Die Substanz ist mit Ammoniak gesättigt, wenn sich bei wiederholter Wägung keine Gewichtszunahme zeigt.

Endlich könnte hier noch von der Bestimmung der Zusammensetzung derjenigen Verbindungen die Rede seyn, in welchen die Kieselerde die Rolle der Säure spielt, und die in so grosser Mannigfaltigkeit fertig gebildet im Mineralreich vorkommen. Durch die Kenntniss der Zusammensetzung solcher Verbindungen ist jedoch die Lehre von dem Mischungsgewicht nicht begründet worden, vielmehr hat sich erst, nachdem die Lehre von dem Mischungsgewicht bereits begründet war, ergeben, dass auch diese Verbindungen dem Gesetz des Mischungsgewichtes unterworfen sind, und so hat allerdings die genauere Kenntniss von der Zu-

sammensetzung der Producte des Mineralreiches dazu geeignet, jener Lehre eine vollständigere Entwicklung zu geben. — Da nun ferner solche kieselsaure Verbindungen in der Regel künstlich nicht erhalten werden, und man, sollten sie auch künstlich erhalten werden können, doch nie in den Fall kommt, aus der Menge und bekannten Zusammensetzung derselben die Menge eines ihrer Bestandtheile erschliessen zu müssen, wie man z. B. aus der Menge und bekannten Zusammensetzung des schwefelsauren Baryts auf die Menge der Schwefelsäure schliesst, welche in einer andern Verbindung enthalten ist, so ist auch hier der Ort nicht, von solchen Verbindungen ausführlicher zu reden. Indem ich daher, was die speciellen Methoden betrifft, durch welche die Zusammensetzung solcher kieselsauren Verbindungen bestimmt wird, auf die Werke über analytische Chemie verweise, beschränke ich mich hier auf folgende wenige Bemerkungen.

In den kieselsauren Verbindungen des Mineralreichs kommt die Kieselsäure (wie bereits S. 277. angeführt worden ist) in einem Zustand von mehr oder weniger inniger Verbindung vor. Lässt sich eine kieselsaure Verbindung durch wässerige Säuren zersetzen, so wird die Kieselsäure unmittelbar durch eine solche Säure aus der Verbindung ausgeschieden, und die davon abfiltrirte Flüssigkeit enthält nun die übrigen Bestandtheile des Minerals, welche als Basen auftreten, in Verbindung mit der Säure, durch welche die Kieselsäure als schwächere Säure ausgeschieden wurde; die Trennung dieser Basen von einander geschieht nach speciellen Regeln, welche aus den besonderen Eigenschaften jeder einzelnen Basis abstrahirt worden sind. — Die wesentlichsten Bestandtheile des Natroliths z. B. sind Kieselerde, Alaunerde, Natron und Wasser. Wird das Mineral mit Salzsäure übergossen, so scheidet sich die Kieselerde in Form einer Gallerte aus; sie wird ausgewaschen, gegläht und gewo-

gen. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit enthält salzsaure Alaunerde und salzsaures Natron; die Alaunerde wird durch Ammoniak niedergeschlagen, ausgewaschen, geglüht und gewogen. Die von der Alaunerde abfiltrirte Flüssigkeit enthält nun salzsaures Natron und salzsaures Ammoniak, welches letztere Salz dadurch gebildet wurde, dass das Ammoniak theils mit der in der Flüssigkeit vorhandenen freien Salzsäure, theils mit der Salzsäure der salzsauren Alaunerde in Verbindung trat; man dampft ab, erhitzt den Rückstand so stark, als zur Verflüchtigung des salzsauren Ammoniaks nöthig ist, und bestimmt aus der Menge des zurückbleibenden Chlornatriums die des Natrons. Zieht man die Summe der Gewichte der Kieselerde, Alaunerde und des Natrons von dem Gewicht des der Analyse unterworfenen Minerals ab, so ergibt sich der Wassergehalt desselben, den man noch ausserdem aus dem Gewichtsverlust bestimmt, den eine neue abgewogene Menge des Minerals beim Glühen erleidet.

Einige kieselsaure Verbindungen lassen sich zwar nicht durch wässrige Säuren in der Kälte, auch überhaupt nicht durch solche wässrige Säuren, welche, wie z. B. die concentrirte Salzsäure, bei wenig erhöhter Temperatur sieden, und durch das Sieden an Stärke verlieren, wohl aber durch kochendes Vitriolöl zersetzen, zumal wenn sie in ein feines Pulver zuvor verwandelt wurden. Die Kieselsäure scheidet sich dann nicht als Gallerte, sondern als ein sandiges Pulver aus. Da jedoch eine vollständige Zersetzung des Minerals auf diesem Weg nur mit Schwierigkeit erreicht wird, so bedient man sich dieser Methode selten.

Sehr viele kieselsaure Verbindungen können durch Behandlung mit wässrigen Säuren gar nicht zersetzt werden. In solchen Fällen muss das Mineral mit einer im Ueberschuss zugesetzten Basis geglüht werden, wodurch die kieselsaure Verbindung zersetzt und eine Masse erhalten wird, die jetzt in verdünnten Säuren sich löst und durch dieselben zersetzt wird. Dampft man die Auflösung dieser Masse in

einer verdünnten Säure zur Trockenheit ab, so erhält man die Kieselsäure in einem in Wasser und Säuren unlöslichen Zustand (vergl. S. 277.). — Verschiedene Basen können zu diesem Zweck gebraucht werden; man kann z. B. die kieselsaure Verbindung mit kaustischem Kali, Natron, Kalk, Baryt, oder mit den kohlsauren Salzen dieser Alkalien, oder mit Bleioxyd u. s. f. glühen, um sie in einen solchen Zustand zu versetzen, dass sie von wässerigen Säuren aufgelöst und zersetzt wird. Nur in wenigen Fällen sind kohlsaure Alkalien hierzu nicht anwendbar, und es *müssen* kaustische Alkalien gebraucht werden. Enthält eine kieselsaure Verbindung Kali oder Natron als Bestandtheil (was sehr häufig der Fall ist), so würde sich die Menge dieser Alkalien unmöglich mit der erforderlichen Genauigkeit bestimmen lassen, wenn man die Verbindung, in der Absicht, sie durch wässerige Säuren zersetzbar zu machen, mit Kali oder Natron glühen würde. In einem solchen Fall bedient man sich zu diesem Zweck einer Basis, die in kieselsauren Verbindungen in der Regel nicht als Bestandtheil vorkommt, oder von deren Abwesenheit man sich nöthigenfalls zuvor durch Versuche überzeugt hat, und zwar am allerhäufigsten des kohlsauren Baryts oder auch des Bleioxyds. Man glüht das feingeschlammte Mineral mit kohlsaurem Baryt (etwa mit dem 4—5 fachen seines Gewichts), behandelt die Masse mit verdünnter Salzsäure, dampft zur Trockenheit ab, wodurch die Kieselerde unauflöslich wird, behandelt den trockenen Rückstand mit Wasser, filtrirt von der Kieselerde ab, schlägt den Baryt (der bloß dazu gedient hatte, das Mineral durch Salzsäure zersetzbar zu machen) durch Schwefelsäure nieder, filtrirt die Flüssigkeit vom schwefelsauren Baryt ab, und trennt nun die in der Flüssigkeit gelösten übrigen Bestandtheile des Minerals nach bekannten Regeln. — Die wesentlichen Bestandtheile des gewöhnlichen

Feldspaths z. B. sind Kieselerde, Alaunerde und Kali; das Mineral wird aber von wässerigen Säuren nicht zersetzt. Man glüht 1 Th. des fein geschlämmten Pulvers mit dem 4fachen seines Gewichts an kohlen saurem Baryt, löst die geglühte Masse in verdünnter Salzsäure auf, dampft die Flüssigkeit zur Trockenheit ab, behandelt den Rückstand mit salzsäurehaltigem Wasser, filtrirt die Flüssigkeit von der ausgeschiedenen Kieselerde ab, die man auswäscht, glüht und wiegt. Aus der Flüssigkeit wird jetzt der Baryt durch überschüssige Schwefelsäure niedergeschlagen und der schwefelsaure Baryt durchs Filter entfernt. Hierauf schlägt man die Alaunerde durch Ammoniak nieder, wäscht sie aus, glüht und wiegt sie. Die von der Alaunerde abfiltrirte Flüssigkeit wird abgedampft und der Rückstand, welcher in salzsaurem und schwefelsaurem Ammoniak und in schwefelsaurem Kali besteht, so lange (zuletzt bis zum heftigen Glühen) erhitzt, bis nichts mehr als neutrales schwefelsaures Kali zurückbleibt, aus dessen Menge und bekannter Zusammensetzung man die Menge des Kalis findet.

Einige kieselsaure Verbindungen enthalten neben der Kieselsäure noch eine andere Säure, wie Salzsäure, Flusssäure, Phosphorsäure, Borsäure. Die Methode, welche in einem solchen Fall für die Bestimmung der Menge dieser anderen Säuren am allgemeinsten anwendbar ist, ist die, dass man das Steinpulver mit kohlen saurem Natron glüht: das Natron tritt mit der Säure in Verbindung, und wenn die geglühte Masse mit Wasser behandelt wird, so löst sich die Verbindung der Säure mit Natron, nebst dem überschüssigen kohlen sauren Natron im Wasser auf; zugleich nimmt jedoch das Wasser, durch Vermittlung von etwas kaustischem Natron, das durch Glühen des kohlen sauren Natrons mit dem Steinpulver gebildet wurde, eine Portion Kieselsäure und Alaunerde auf, welche aber durch Digestion der Flüssigkeit mit kohlen saurem Ammoniak, wodurch das kaustische Natron wieder in den kohlen sauren Zustand zurückgeführt wird, ausgefällt werden können. Ist die

ihrer Menge nach zu bestimmende Säure Salzsäure, so wird die filtrirte Flüssigkeit mit Salpetersäure übersättigt, und die Salzsäure durch salpetersaures Silberoxyd ausgefällt; ist die Säure Flusssäure oder Phosphorsäure, so übersättigt man die Flüssigkeit mit Salzsäure, lässt die Kohlensäure wegdampfen (wobei die Flüssigkeit, falls die Säure Flusssäure ist, nur sehr gelinde erwärmt werden darf), übersättigt hierauf die Flüssigkeit mit kaustischem Ammoniak, und fällt die Flusssäure oder Phosphorsäure in einem zugefropften Glas (damit nicht durch Bildung von kohlensaurem Ammoniak auch kohlensaurer Kalk niedergeschlagen werde) durch salzsauren Kalk als flusssäuren oder phosphorsauren Kalk u. s. f. — Die grösste Schwierigkeit bietet die genaue quantitative Bestimmung der Borsäure dar.