

ren Kalk, gab, während Calciumchlorid in der Mutterlauge blieb. Durch Destillation des Kalksalzes mit verdünnter Schwefelsäure wurde die Amylonsäure abgeschieden; sie roch stechend und bildete Salze, welche, wie die Säure selbst, Gold, Silber und Quecksilber aus ihren Auflösungen reducirten. Diese vermeintlich eigenthümliche Säure ist Ameisensäure.

O.

Amylum. Der allgemeine Name für die (ohne Mühle gewonnenen, *ἄμυλον*) Satzmehle der verschiedenen Pflanzen und Pflanzentheile. Das Amylum ist kein einfacher näherer Bestandtheil der Pflanzen (siehe Amidon); es wird behufs technischer Benutzung häufig fabrikmäßig abgeschieden (siehe Stärke, Stärkefabrikation). Wegen einzelner abweichender Eigenschaften haben die Satzmehle einiger Pflanzen besondere Namen erhalten (siehe Flechtenstärkemehl, Inulin).

O.

Analcim (Analcime). Ein zum regulären Kristallsystem gehörendes, vorzüglich in Würfeln, Trapezoëdern und in Würfeln mit dreifach zugespitzten Ecken kristallisirendes Mineral. Es ist durchsichtig bis durchscheinend, farblos, nur zufällig bläulich-, graulich-, gelblichweiss, bis fleischroth gefärbt; härter als Apatit und vom specif. Gewicht = 2,0 — 2,2. Strich und Pulver sind weifs. Beim Reiben schwach elektrisch, daher sein Name, von *ἄναλις*, kraftlos. Vor dem Löthrohre schmelzen dünne Stückchen zu klarem, etwas blasigem Glase. Nach H. Rose*) besteht der Analcim von Catania und von Fassa (sogenannter Sarcolith, aus 55,12 Kieselsäure, 22,99 Alaunerde, 13,53 Natron und 8,27 Wasser, und ist also ein gewässertes kieselsaures Alaunerde-Natron = $(3\text{NO} + 2\text{SiO}_3) + 3(\text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{SiO}_3) + 6\text{H}_2\text{O}$. Begleitet von Kalkspath, Chabasit, Apophyllit, Mesotyp etc., findet sich der Analcim in den Blasenräumen älterer und neuerer vulkanischer Felsgesteine; so namentlich zu Aussig in Böhmen, Seisser Alpe in Tyrol, Cyclopieninseln, Vicenza, Färöern u. s. w. Der Analcim ist im Vicentinischen zuerst entdeckt, später von Dolomieu auf den Cyclopien. Nach Brewster polarisirt der Analcim das Licht auf eine eigenthümliche Art, und macht dadurch eine Ausnahme von den Mineralkörpern des regulären Kristallsystems.

M.

Analyse, anorganische. Der Zweck der anorganischen Analyse ist die Ausmittelung der Bestandtheile anorganischer Körper und des Gewichtsverhältnisses, in welchem sie mit einander verbunden sind.

Mit der genauen und gründlichen Erforschung der Natur der Körper, ihrer Eigenschaften und Verbindungen, hat die Analyse gleichen Schritt gehalten; sie waren früher so wenig von einander zu trennen, dass mit der Vervollkommnung der Analyse zugleich die Fundamente der Wissenschaft gelegt waren.

Vor wenigen Jahrzehnten, wo die Eigenschaften und Verbindungen vieler Elemente noch unbekannt oder nicht gehörig erforscht waren, war die anorganische Analyse eine der schwierigsten Aufgaben; der Analytiker hatte allen Scharfsinn nöthig, um Bekanntes von Bekanntem zu unterscheiden. Damals war die Entdeckung eines neuen Metalls, einer neuen Erde von grosser Wichtigkeit, denn die Analyse erhielt dadurch neue und dauerhafte Stützen. Jetzt ist mit den Fortschritten der Wissenschaft

*) Gilb. Annal., Bd. 72, S. 181.

die Analyse eine Kunst geworden, welche in feste Regeln gebracht ist. Die Entdeckung eines neuen Körpers ist oft weniger schwierig, als die Ausmittlung seiner Natur und Verbindungen, geworden, und dies ist nun gerade der Punkt, wo der abgeschlossene Theil einer Wissenschaft als völlig ausgebildet und als Gemeingut, einem jeden zugänglich, betrachtet werden kann.

Wenzel und Klaproth haben zuerst durch strenge Ausübung manueller Vorsichtsmaßregeln die Möglichkeit gezeigt, zu vergleichbaren Resultaten zu gelangen; allein erst seit der Begründung der Richter'schen Lehre konnte die Analyse einer Verbindung zu dem Range einer chemischen Wahrheit erhoben werden.

Es wäre dem Zwecke dieses Buches entgegen, die Menge der berühmten und ausgezeichneten Männer zu nennen, und den Antheil zu entwickeln, den sie an der Ausbildung der Analyse genommen haben; wir dürfen aber die Bemerkung nicht übergehen, dass es hauptsächlich die zahlreichen und wichtigen Arbeiten von Berzelius und die davon ausgehenden Anregungen sind, denen man die Vervollkommnung und Vollendung derselben zu danken hat.

Es kann ferner unsere Absicht nicht seyn, die Grenzen des weitläufigen Gebietes der anorganischen Analyse zu erreichen; wir müssen uns mit den allgemeinsten Umrissen begnügen.

Ehe man sich damit beschäftigt, die Bestandtheile einer Verbindung dem Gewicht nach zu bestimmen, muss man wissen, welche Bestandtheile überhaupt darin enthalten sind.

Daher zerfällt die anorganische Analyse in die qualitative und die quantitative; die erstere muss der letzteren stets vorangehen.

Beide Arten der Analyse setzen die vollkommenste Bekanntschaft mit allen chemischen Arbeiten voraus, aber die qualitative Analyse insbesondere stellt die Kenntnisse und den Scharfsinn des Chemikers auf die Probe. Man muss eine große Vertrautheit mit dem Gange besitzen, den man einschlagen muss, um die Bestandtheile eines Körpers zu ermitteln, und muss den Weg schon öfters zurückgelegt haben, ehe man dahin gelangt, alle Fehlritte zu vermeiden. Am besten verschafft man sich diese Uebung in dem Laboratorium eines praktischen Chemikers; das Bekanntwerden mit einer Menge von Handgriffen, Vorsichtsmaßregeln, sehr unbedeutend scheinenden Kleinigkeiten, welche aber die Arbeiten erleichtern und die ihnen eine große Sicherheit geben, kann man sich auf keine schnellere und gründlichere Weise verschaffen.

Die Ausführung einer guten quantitativen Analyse ist eine sehr schwierige Aufgabe; es gehört ein großer Aufwand von Zeit, Geduld, Sorgfalt und Genauigkeit dazu, wenn die Analyse jeder Anforderung genügen soll. Mangel an Gewissenhaftigkeit in der Angabe der Resultate ist stets die Folge einer falschen Ehrbegierde, welche für kurze Zeit ohne große Anstrengung sich den Schein des Verdienstes erwerben will, oder der einer unklugen Unbesonnenheit, deren Strafe unvermeidlich ist und auf dem Fusse folgt.

Zur Haupteigenschaft des Analytikers gehört ferner die Selbstüberwindung, das Resultat, dem man entgegenseht, mit Ruhe zu erwarten, anstatt es durch seinen Eifer beschleunigen zu wollen. Man kann nicht genug darauf aufmerksam machen, wie sehr dieser Eifer ein gefährlicher Feind der guten quantitativen Analyse ist. Nur wenige Personen sind im Stande, ihn zu zügeln oder die Gleichgültigkeit zu überwinden, welche

die Folge einer anhaltenden und langweiligen Beschäftigung ist. Vielen von unsern Chemikern verdankt man die scharfsinnigsten und wichtigsten Untersuchungen, und legt nicht den geringsten Werth auf ihre quantitativen Analysen, eben weil ihr Eifer ihnen stets in diesem Felde als neckender Kobold in den Weg tritt; es ist der Stein des Sisyphus, der alle ihre Anstrengungen bei einem gewissen Punkte vernichtet. Man sieht, dass sich Beides nicht immer mit einander vereinigen lässt.

Wir werden in dem Folgenden lediglich die Verfahrungsweisen beschreiben, welche man befolgt, um gewisse Klassen von chemischen Verbindungen von einander zu trennen. Bei jedem einzelnen Körper findet man die besonderen Methoden angeführt, welche zur Scheidung der Individuen einer jeden Klasse benutzt werden. Also bei Antimon findet man für die qualitative Analyse den Artikel »Antimon, Scheidung von«, und für die quantitative Bestimmung einen andern: »Antimon, Bestimmung des.«

Vorarbeiten zur Analyse einer festen organischen Substanz. Vor allem Anderen hat sich der Analytiker durch die Untersuchung der physischen Eigenschaften des Körpers, welcher untersucht werden soll, Aufschlüsse über seine Natur zu verschaffen.

Der Körper kann flüchtig, sublimirbar, brennbar seyn, er kann Bestandtheile enthalten, die eine Zersetzung bei einer hohen Temperatur erleiden: alles dies erfährt man sogleich, wenn man ihn an der Luft und in einem trocknen Proberöhrchen zum Glühen erhitzt. Man hat darauf zu achten, ob sich brennbare oder saure Gase, oder überhaupt die Producte der Destillation organischer Körper entwickeln, und sich zu versichern, ob, wenn flüchtige Producte auftreten, ein feuerbeständiger Rückstand bleibt.

Wenn der Körper beim Glühen seine Farbe ändert, so muss man zu erfahren suchen, ob sein Gewicht zu- oder abnimmt, und bei Entwicklung nicht brennbarer Gasarten, ob das Verbrennen davon unterhalten wird oder nicht.

Meistens erhält man beim Glühen von Mineralsubstanzen Wasser, und man hat zu untersuchen, wie sich dieses Wasser gegen Reactionspapiere verhält; es kann Fluorwasserstoffsäure, Fluorbor oder eine andere Säure enthalten; enthält es Fluorwasserstoffsäure, so wird das Glas angegriffen etc.

Manche Verbindungen von Metalloxyden mit organischen Säuren geben beim Glühen Kohle, und das Metalloxyd wird *reducirt*; oder man hat eine Mineralsubstanz vor sich, in welcher organische Bestandtheile enthalten sind, die die Scheidung erschweren; in diesem Falle erleichtert man sich die Untersuchung der anorganischen Bestandtheile, wenn man vor der eigentlichen Analyse die verbrennliche Substanz durch Glühen in einem offenen Porzellantiegel zu zerstören sucht. Bei allen Metallverbindungen muss man zu diesem Glühen die Anwendung von Platintiegeln vermeiden, weil das Platin mit vielen Metallen leichtflüssige Legirungen eingeht, deren Bildung den Tiegel zu Grunde richtet; man hat insbesondere Blei- und Arsenikverbindungen zu fürchten.

Die jetzt folgenden Operationen haben den Zweck, den Körper in die zur Analyse geeignetste Form, nämlich in den flüssigen Zustand, zu versetzen, ihn löslich in irgend einer Flüssigkeit zu machen. Dieser Operation muss die Vorbereitung des Körpers in den Zustand vorangehen, in welchem er zur Auflösung am geschicktesten ist; er muss fein ge-

pulvert oder geschlämmt werden. In den Artikeln Pulverisiren und Schlämmen sind diese Operationen ausführlich beschrieben. Wir machen ganz besonders darauf aufmerksam, wie sehr die Analyse durch nachlässiges oder unvollkommenes Pulvern und Schlämmen bei vielen, hauptsächlich kieselsauren, Verbindungen verlangsamt und erschwert wird, und wie sehr die Genauigkeit der Analyse darunter leidet.

Man versucht nun zuvörderst, ob sich der Körper im Wasser vollständig oder nur theilweise löst; im letzteren Falle wird ein Tropfen der Flüssigkeit, auf einem Platinblech verdunstet, einen sehr sichtbaren Fleck hinterlassen; die Bestandtheile des aufgelösten und unaufgelösten Theils sind alsdann von einem jeden für sich auszumitteln. Löst sich der Körper nicht im Wasser, so muss man die Wirkung von verdünnter oder concentrirter Chlorwasserstoffsäure versuchen; man hat hierbei auf die Entwicklung der Gasarten zu achten; kohlen-saure Verbindungen entwickeln kohlen-saures Gas mit Aufbrausen, Hyperoxyde Chlorgas, viele Schwefel-metalle Schwefelwasserstoffsäure. Die Chlorwasserstoffsäure löst den Körper entweder vollkommen auf, oder sie hinterlässt einen Rückstand; im letzteren Falle hat man stets schon die vollständige Scheidung von einem oder mehreren Bestandtheilen bewirkt, und aus diesem Grunde muss der unauflöslche Rückstand von der Flüssigkeit sorgfältig getrennt und für sich untersucht werden; man muss suchen, ihn durch weitere Behandlung, die mit den folgenden Operationen zusammenfallen, auflöslich zu machen. Ist der Körper in Chlorwasserstoffsäure nicht löslich, oder hinterlässt er einen Rückstand, so hat man nun sein Verhalten gegen Salpetersäure oder Königswasser zu prüfen. Viele Schwefelmetalle hinterlassen bei Behandlung mit Salpetersäure Schwefel, der bei hinlänglich fortgesetzter Einwirkung als gelbe Tropfen in der Flüssigkeit herumschwimmt, oder Selen, was als zähe braune Masse abgeschieden wird. Stets ist alsdann in der Flüssigkeit neugebildete Schwefel- oder selenige Säure vorhanden, und bei der quantitativen Analyse ist hinsichtlich der Bestimmung des Schwefels oder Selens auf das Aufgelöste Rücksicht zu nehmen.

Ist der Körper in keiner der erwähnten Säuren auflöslich, so hat man entweder eine schwefelsaure, phosphorsaure, arsenik-saure oder eine Chlor-, Brom, Jod-, Cyan(?) - Verbindung vor sich; durch Kochen oder Glühen mit kohlen-saurem Natron werden diese zersetzt und nach dem Entfernen des neuentstandenen schwefelsauren, phosphorsauren oder arseniksauren Natrons durch sorgfältiges Auswaschen findet man den Rückstand alsdann leicht in Chlorwasserstoffsäure oder Salpetersäure löslich.

Die meisten kieselsauren, Zirkonerde-, tantalsauren und titansauren Verbindungen lassen sich durch Kochen mit Säuren nicht auflösen; bei diesen erlangt man seinen Zweck durch Glühen oder Schmelzen mit kohlen-saurem Natron, Kalihydrat, einem Gemenge von kohlen-saurem Baryt mit Barythydrat oder saurem schwefelsauren Kali in Platin- oder, wenn Kalihydrat angewendet wurde, in Silbertiegeln, so wie in dem Art. Aufschließen weitläufig beschrieben ist.

Bei der Auflösung der geglühten Masse hat man einige Vorsichts-maßregeln zu beachten; sie lässt sich meistens bei schwachem Zusammen-drücken der Wände des Tiegels so weit ablösen, dass sie beim Umwen-

den des Tiegels herausfällt; sie wird als ganzes Stück oder mit dem Tiegel, wenn sie nicht abgelöst werden kann, in einem hohen Glasgefäß mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure übergossen. Um durch das entstehende Aufbrausen keinen Verlust zu erleiden, muss das Gefäß mit einer Glasscheibe bedeckt oder etwas geneigt werden.

Die Substanz löst sich entweder vollständig in der Säure auf oder es bleiben in der Flüssigkeit gallertartige Flocken schwimmen; in beiden Fällen ist man über das vollkommene Aufgeschlossenseyn des Minerals nicht in Zweifel, bleibt hingegen ein schweres sandiges Pulver zurück, so besteht dies meistens in unaufgeschlossener Substanz, die man zum zweiten Male auf die nämliche Art zu behandeln hat. Jedenfalls hat man den Rückstand vor dem Löthrohr zu prüfen (s. Kieselerde). Besondere Methoden, um chemische Verbindungen aufzulösen, wendet man in einigen Fällen bei Schwefel- und Arsenikmetallen an; sie haben den Zweck, zu gleicher Zeit eine Scheidung mehrerer Bestandtheile zu erlangen; so z. B. lösen sich manche Schwefel- und Arsenikmetalle mit Leichtigkeit in Säuren auf, aber da die Trennung und Bestimmung des Arsens aus der sauren Auflösung schwierig ist, so zieht man es vor, das Mineral, mit 3 Th. Salpeter und 1 Th. kohlsaurem Natron gemischt, in einem Porzellantiegel zum Glühen zu bringen. Nach erfolgter schwacher Verpuffung ist Arsenik und Schwefel in Arsenik- und Schwefelsäure verwandelt, die mit dem vorhandenen freien Alkali in Verbindung treten. Wird die Masse nun ausgelaugt, so kann man aus der Flüssigkeit durch Fällung der Säuren den Schwefel und Arsenik bestimmen, während der Rückstand die davon befreiten, in Säuren nun leicht löslichen Metalloxyde enthält. Nach einem anderen Verfahren kann man die nämlichen Metallverbindungen zur Auflösung vorbereiten und eine gleichzeitige Trennung einiger Bestandtheile bewirken, wenn man sie fein gepulvert in einem Strome von getrocknetem Chlorgas erhitzt; die Verbindung des Chlors mit den Metallen und den genannten brennbaren Körpern erfolgt leicht bei schwacher Erwärmung; nun ist Schwefel- und Arsenikchlorür flüchtig, während die Verbindungen von Kobalt, Nickel etc. mit Chlor so gut wie feuerbeständig sind; letztere bleiben als im Wasser auflösliche Chlormetalle zurück, während die ersteren in einem Gefäße mit Wasser aufgefangen und bestimmt werden können. Dieses Verfahren ist sehr genau, aber da Kupferchlorid und Eisenchlorid ebenfalls flüchtig sind, so ist es in den meisten Händen weniger zuverlässig und bequem, als die vorhergehende Methode.

Nachdem man nun auf die eine oder die andere der beschriebenen Verfahrensweisen dahin gelangt ist, den Körper in Auflösung zu bringen, so hat man die Frage: »Welches sind die Bestandtheile der Auflösung?« zu beantworten. Bei Mineralien hat man durch die mineralogische Bestimmung und durch das Verhalten des Körpers vor dem Löthrohr Andeutungen genug, seine Aufmerksamkeit auf schon bekannte Bestandtheile zu richten; aber dies ist nicht bei Allen der Fall.

Die Fragen nach der Anwesenheit dieses oder jenes Körpers werden durch Zusammenbringen der Auflösung mit bekannten Verbindungen beantwortet, die man Reagentien nennt. Aus den hierdurch entstehenden Veränderungen und Erscheinungen, welche auf der Bildung neuer Verbindungen von bekannten Eigenschaften beruhen, schließt man nun auf das Vorhandenseyn eines Körpers. Man hat also die Gewissheit, dass der Körper *A* z. B. in der Auflösung vorhanden ist, wenn es ge-

lingt, ihn selbst daraus im reinen Zustande oder in irgend einer bekannten Verbindung mit einem andern Körper abzuscheiden. Man habe z. B. in die Auflösung ein Stück Kupferblech gesteckt; nach einiger Zeit sieht man das Kupfer mit metallisch glänzenden weissen oder grauen Schuppen bedeckt, welche alle Eigenschaften eines regulinischen Metalls besitzen. Ehe man nun einen Schluss auf die Natur des gefällten Metalls machen kann, muss eine förmliche Untersuchung seiner Eigenschaften vorhergehen, wenn die Eigenschaften der Säure, worin das gefällte Metall aufgelöst war, und die des fällenden Körpers nicht selbst als Grundlage des Schlusses dienen können.

War das Auflösungsmittel Chlorwasserstoffsäure, so kann das niedergeschlagene Metall kein Silber seyn, weil Silber in dieser Säure nicht löslich ist. Metallisches Kupfer schlägt Zinn, Blei, Wismuth, Metalle, welche unter manchen Umständen ebenfalls in weissen oder weisgrauen glänzenden Schuppen gefällt werden, nicht nieder; man ist demnach gewiss, dass diese Metalle nicht vorhanden sind. Platin und die Platinmetalle werden durch Kupfer gefällt, aber meistens nicht als glänzende Schuppen, sondern als schwarzes Pulver oder graue Rinden; war das Metall ursprünglich in Salpetersäure aufgelöst, so kann es kein Platin gewesen seyn, indem dieses in Salpetersäure nicht löslich ist. Es war mithin Platin oder eins der Platinmetalle, wenn das ursprüngliche Auflösungsmittel Königswasser war, oder es kann nur Silber, möglicherweise auch Palladium, seyn, wenn es in Salpetersäure aufgelöst gewesen ist. Es ist leicht, beide von einander zu unterscheiden. Auf diese oder eine ähnliche Art werden nun alle durch Reagentien hervorgebrachten Veränderungen beurtheilt, und es ist klar, dass, je gründlicher die chemischen Kenntnisse des Analytikers sind, desto schneller, leichter und sicherer wird er über die Natur der durch das Reagens hervorgebrachten Veränderungen im Reinen seyn.

Man wird sich leicht denken können, dass man die Auflösung des zu untersuchenden Körpers nicht aufs Gerathewohl mit einem beliebigen Reagens zusammenbringen darf; es muss hier eine gewisse Ordnung oder Reihenfolge der Reactionen beobachtet werden; man wendet zuerst „allgemeine Scheidungsmittel“ an.

Unter den allgemeinen Scheidungsmitteln begreift man eine Klasse von chemischen Reagentien, welche gegen eine begrenzte Anzahl von Verbindungen ein gleiches oder ähnliches Verhalten zeigen. Zu dieser Klasse gehören: Schwefelwasserstoffsäure, Schwefelwasserstoff-Ammoniak, kohlen-saures Kali, kohlen-saures Ammoniak, Kalihydrat, Aetzammoniak, kohlen-saurer Baryt.

Bei ihrer Anwendung im Beginn der Analyse hat man nicht den Zweck, einen einzelnen Körper von einem andern zu scheiden, obwohl sie in unzähligen Fällen auch dazu benutzt werden, sondern man will mit ihrer Hülfe die vorhandenen Bestandtheile in bestimmte Gruppen trennen, wodurch ihre weitere Scheidung und Erkennung vorbereitet wird. Der Grund, worauf diese Anwendung sich stützt, wird, wenn wir an das Verhalten der Schwefelmetalle erinnern, sogleich in die Augen fallen.

- 1) Eine Reihe von Schwefelmetallen ist im Wasser und in verdünnten Säuren unlöslich;
- 2) eine Anzahl von der vorhergehenden Reihe Schwefelmetallen bildet mit Alkali-Sulfuren salzartige, im Wasser lösliche Verbindungen;
- 3) eine dritte Reihe zerlegt das Wasser bei Gegenwart von Säuren und ist in verdünnten Säuren löslich;

4) eine vierte Reihe löst sich im Wasser auf.

Denken wir uns nun alle Metalle in Auflösung vorhanden, und fragen wir: was wird geschehen, wenn wir diese Auflösung nach und nach mit Schwefelwasserstoffsäure und Schwefelammonium behandeln, so ist klar, dass diejenigen Metalle, deren Schwefelverbindungen in Wasser und verdünnten Säuren nicht löslich sind, durch die Schwefelwasserstoffsäure gefällt werden, während alle andern in der Auflösung zurückbleiben.

Wenn man jetzt die Auflösung mit Schwefelammonium versetzt, so werden davon alle anderen Metalle gefällt werden, deren Schwefelmetalle in Säuren, aber nicht in Wasser löslich sind. Die Metalle der eigentlichen Erden gehen mit Schwefel auf nassem Wege keine Verbindung ein; diese werden von Schwefelammonium als Oxyde gefällt. Zuletzt bleiben die Metalle der eigentlichen Alkalien und alkalischen Erden in Auflösung.

Man hat auf diese Weise drei Gruppen, welche ausnehmend leicht von einander unterschieden werden können; eine vierte erhält man endlich noch, wenn man die Schwefelmetalle, welche durch Schwefelwasserstoffsäure aus der sauren Auflösung gefällt worden sind, mit Schwefelammonium digerirt; es löst sich davon eine gewisse Anzahl auf, und die andern bleiben ungelöst zurück.

Durch ihr Verhalten zu Schwefelwasserstoffsäure und Schwefelammonium zerfallen die Metalle demnach in folgende Abtheilungen:

I. Gruppe	II. Gruppe	III. Gruppe		IV. Gruppe
durch Schwefelwasserstoff aus sauren Auflösungen fällbar	durch Schwefelwasserstoff aus sauren Auflösungen fällbar	durch Schwefelammonium fällbar		weder durch Schwefelwasserstoffsäure noch durch Schwefelammonium fällbar
in Schwefelammonium löslich	in Schwefelammonium nicht löslich	als Schwefelmetalle	als Oxyde	
Antimon, Arsenik, Gold, Molybdän, Platin, Selen, Tellur, Zinn.	Blei, Cadmium, Iridium, Kupfer, Osmium, Palladium, Quecksilber, Silber, Wismuth.	Eisen, Kobalt, Mangan, Nickel, Uran, Zink.	Beryllerde, Ceroxydul, Chromoxyd, Tantal, Thonerde, Titansäure, Yttererde, Zirkonerde.	Ammonium, Baryt, Kali, Lithion, Magnesia, Natron, Strontian.

Durch Anwendung der erwähnten anderen allgemeinen Scheidungsmittel gelangt man dann zu weiteren Unterabtheilungen. Um nur einen Begriff zu geben, von welchen Grundsätzen man in Beziehung auf die Ordnung, in der sich diese Reagentien folgen, ausgeht, behandeln wir zur weiteren Scheidung die Schwefelmetalle der dritten Gruppe nach einander mit einer verdünnten Säure, und die erhaltene Auflösung mit Salmiak und sodann mit Ammoniak; so weiß man, dass ein Theil dieser Metalloxyde mit Ammoniaksalzen lösliche Verbindungen bildet, während ein anderer Theil davon aus der Auflösung gefällt wird.

Von den durch Ammoniak gefällten löst sich ein Theil in Kalihydrat, ein anderer in kohlensaurem Ammoniak, und ein dritter ist in beiden unlöslich.

Bei der Auflösung der Schwefelmetalle und Metalloxyde der dritten Gruppe bleiben ungelöst:

Titansäure, Tantsäure;

in der ammoniakalischen Auflösung bleiben zurück:

Kobaltoxyd, Mangan, Nickel, Zink;

von dem mit Ammoniak erhaltenem Niederschlag lösen sich beim Kochen mit Aetzkali auf:

Thonerde, Beryllerde.

Wird der Rückstand nach Entfernung des Kali's mit kohlen-saurem Ammoniak digerirt, so lösen sich:

Ceroxydul und Oxyd, Uranoxyd, Yttererde, Zirkonerde;

es bleiben ungelöst:

Chromoxyd, Eisenoxyd.

Man hat demnach hier 5 Unterabtheilungen aus einer einzigen Gruppe bekommen; die Eigenschaften und das Verhalten der Individuen jeder einzelnen Unterabtheilung gegen andere chemische Verbindungen giebt nun Mittel genug an die Hand, um sie weiter von einander zu trennen. Diese Scheidungsmittel sind, wie schon früher erwähnt, bei jedem einzelnen Artikel angeführt; zur völligen Verständigung bemerken wir nur noch folgendes: Bei einem Individuum der ersten Gruppe, z. B. bei Arsen, ist angegeben, wie es von Antimon, bei Gold, wie es von Antimon und Arsen und den anderen Individuen der nämlichen Gruppe in der Analyse geschieden wird, indem man seine Scheidung von den Metallen der 2ten, 3ten und 4ten Gruppe als aus diesem Artikel bekannt voraussetzt. Nur in besonderen Fällen, wo man bessere und bequemere Mittel anwendet, um ein oder mehrere Metalle der einen Gruppe von einem oder mehreren Metallen der anderen Gruppen zu scheiden, findet man sie angegeben.

Man muss sich nun erinnern, dass man bei der Analyse anorganischer Substanzen selten mehr als 4 oder 5 Bestandtheile aufzusuchen hat, und dass die Natur dieser Bestandtheile in der großen Mehrzahl der Fälle durch die äussere Beschaffenheit des Minerals angedeutet wird. In metallischen Fossilien wird man vorzugsweise schwere Metalle, in kieselsauren Verbindungen die eigentlichen und alkalischen Erden aufzusuchen haben; zwei oder drei Metalle, namentlich Eisen und Mangan, fehlen in den letzteren übrigens nur selten, auf ihr Vorhandenseyn muss deshalb besondere Rücksicht genommen werden.

Man wird ferner in einem gefärbten Niederschlag wohl ein Gemenge mit farblosem vermuthen können, nie wird man aber in einem weissen Niederschlag ein Metall aufsuchen, welches durch das Niederschlagungsmittel mit irgend einer Farbe gefällt wird.

Wir werden bei allen denjenigen Körpern, die selten oder sehr selten vorkommen, oder bei denen man ganz eigenthümliche Methoden befolgt, wie bei Platin-, Tantsäure-, Titansäure-, Molybdän-Verbindungen etc. etc., diese besonderen Scheidungswege ausführlich beschreiben; bei Platin findet man in dem Art. »Platinerze, Analyse der« etc.

Die Bestandtheile einiger Klassen von anorganischen Verbindungen sind sich in manchen Fällen so gleichbleibend, dass wir es für zweckmässig halten, sie hier anzugeben, und die Methode anzudeuten, welche zu ihrer Analyse am besten befolgt wird.

Diese sind 1) kieselsaure Salze [die am häufigsten vorkommenden Mineralien], und 2) Mineralwasser.

Analyse kieselsaurer Verbindungen.

Die gewöhnlichsten Bestandtheile der Mineralien sind: 1) Kieselsäure, 2) Thonerde, 3) Magnesia, 4) Kalk, 5) Eisenoxyd, 6) Manganoxydul, 7) Kali, 8) Natron.

Das Mineral ist entweder in feingepulvertem Zustande in Chlorwasserstoffsäure löslich oder aufschliefsbar, oder es muss vor der Behandlung mit Säure mit kohlen saurem Natron gebrannt werden; enthält es Kali oder Natron als Bestandtheile, so wird es durch Glühen mit kohlen saurem Baryt oder einem Gemenge von diesem mit Barythydrat zur Auflösung in der Säure vorbereitet. Enthält das Mineral Wasser, so wird dieses entweder durch den Glühverlust oder durch Auffangen in einer Röhre mit Chlorcalcium bestimmt.

Um die Aufeinanderfolge der Operationen anschaulich zu machen, betrachten wir zuvörderst den Gang, der bei der Analyse eines aus Kieselsäure, Kalk, Thonerde und Wasser zusammengesetzten Minerals eingeschlagen wird.

I. Beispiel. (Stilbit.)

Pulverisiren, Schlämmen, Wiegen.

Erste Auflösung:

Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure;

Eintrocknen, Abdampfen der Lösung;

Benetzen des Rückstandes mit Chlorwasserstoffsäure;

Behandlung mit Wasser, Filtriren (Rückstand ist Kieselsäure).

Zweite Auflösung:

Vermischen der Auflösung mit Aetzammoniak.

Flüssigkeit enthält Kalk. Fällung des Kalks mit klee saurem Ammoniak.

Niederschlag ist Thonerde (enthält Spuren von Kieselsäure).

II. Beispiel. (Hessonit.)

Bestandtheile: Kieselsäure, Thonerde, Kalkerde, Eisenoxyd.

Die ersten Operationen bis zur zweiten Auflösung sind die nämlichen, wie in dem ersten Beispiel, nur muss das Mineral vor der Behandlung mit Säure durch Brennen mit kohlen saurem Natron aufgeschlossen werden.

Zweite Auflösung:

Fällung der Flüssigkeit mit Aetzammoniak.

enthält Kalk.
Abscheidung wie in dem ersten Beispiel.

Niederschlag enthält Thonerde und Eisenoxyd; Auswaschen; er wird in Chlorwasserstoffsäure gelöst, die Aufl. m. überschüss. Kalilauge gekocht;

enthält die Thonerde; Uebersättigen mit Säure; Fällung der Thonerde mit Ammoniak.

Niederschlag ist Eisenoxyd.

I. Beispiel. (Hornblende.)

Bestandtheile: Kieselsäure, Thonerde, Bittererde, Kalk, Eisenoxyd.

Behandlung des Minerals bis zur 2ten Auflösung wie im 2ten Beispiel.

Zweite Auflösung:

Fällung der Flüssigkeit mit doppelt kohlensaurem Kali.

enthält Kalk und Bittererde;

Neutralisiren mit Säure;

Uebersättigen mit Ammoniak;

Fällung d. Flüssigk. m. klee- saurem Ammoniak.

Niederschlag ist Thonerde u. Eisenoxyd; Scheidung derselben wie im 2ten Beispiel.

enthält die Bittererde;

Fällung derselben mit phosphorsaurem Alkali.

Niederschlag ist klee- saurer Kalk.

IV. Beispiel. (Kolophonit.)

Bestandtheile: Kieselsäure, Thonerde, Bittererde, Kalk, Eisenoxyd, Manganoxydul.

Verfahren bis zur 2ten Auflösung wie im 2ten Beispiel.

Zweite Auflösung:

Fällung: Man vermischt sie mit chlorigsurem Natron und fällt die Flüssigkeit mit doppelt kohlensaurem Kali.

enth. Kalk u. Bittererde; Scheidung wie oben.

Niederschlag enthält Thonerde, Eisenoxyd, Manganoxyd; Scheidung der Thonerde wie im 2ten Beispiel.

Der Rückstand ist Mangan und Eisenoxyd.

Man löst in Salzsäure, sättigt in der Kälte mit kohlensaurem Baryt.

Auflösung enth. Mangan, Baryt; Fällung mit Schwefelammonium.

Niederschlag ist Schwefelmangan.

Niederschlag ist Eisenoxyd, gemengt mit kohlensaurem Baryt; Auflösung in Salzsäure; Fällung mit Ammoniak.

Niederschlag ist Eisenoxydhydrat.

V. Beispiel. (Alkalihaltige Mineralien.)

Man verfährt bei der Analyse alkalihaltiger Mineralien am besten auf die Art, dass man zuerst, wie bei den vorhergehenden vier Beispielen, alle Bestandtheile bis auf die Alkalien bestimmt, und letztere in einer besondern Operation aussmittelt; das Mineral wird also durch Brennen mit kohlensaurem Natron aufgeschlossen und, je nach seinen Bestandtheilen, nach einer der beschriebenen Methoden behandelt. Gesetzt nun, man wolle jetzt die Alkalien bestimmen, so wird nun von der nämlichen Portion des gepulverten und geschlammten Minerals eine abgewogene Menge mit Baryt gebrannt, und die Abscheidung der Kieselsäure bis zur zweiten Auflösung wie angegeben bewerkstelligt. In der zweiten Auflösung habe man folgende Bestandtheile: Thonerde, Bittererde, Kalk, Eisenoxyd, Manganoxydul, Kali, Baryt.

Zweite Auflösung:

Sie wird gleichzeitig mit kohlensaurem Ammoniak und mit Schwefelwasserstoff-Ammoniak vermischt.

Die Flüssigkeit enthält Spuren von Kalk, Baryt; ferner Bittererde, Alkali- u. Ammoniaksalze, Zusatz von oxalsaurem Ammoniak.	Der Niederschlag enthält kohlensauren Baryt, kohlensauren Kalk, Eisenoxyd oder Schwefel-eisen, Schwefelmangan, Thonerde.
--	--

Flüssigkeit enthält	Niederschlag enthält Kalk und Baryt.
---------------------	--------------------------------------

Bittererde, Alkali und Ammoniaksalze;
Abdampfen, Glühen.

Rückstand enthält Chlormagnesium u. Chloralkalimetall;
Auflösung in Wasser;
Fällung mit Schwefelbaryum.

Flüssigkeit enthält Alkali, Baryt; Zusatz von Schwefelsäure.	Niederschlag ist Magnesia (Schwefelmagnesium).
--	--

Flüssigkeit enthält saures schwefelsaures Alkali; Abdampfen, Glühen.	Niederschlag ist schwefelsaurer Baryt.
---	--

Rückstand ist *neutrales schwefelsaures Alkali*.

Außer den angeführten häufigsten Bestandtheilen der kieselsauren Verbindungen kommen, obwohl selten, in dieser Klasse noch die folgenden vor; indem wir zugleich die Mineralien angeben, in welchen sie gefunden worden sind, wird man um so weniger leicht das Aufsuchen in ähnlichen bei der quantitativen Untersuchung unterlassen.

Baryterde: nur im Baryt-Harmotom und Brewsterit;

Beryllerde: Im Cymophan, Euklas, Gadolinit, Helvin, Smaragd;

Bleioxyd: im Thorit, Zinkkieselerz;

Borsäure: Axinit, Botryolith, Datholit, Turmalin, Glimmer, Lepidolith, Pinit;

Ceroxydul: Cerit, Cerin, Gadolinit, Orthit, Pyrorthit, steter Begleiter von Yttererde;

Chlor: Sodalith, Eudialith, Pyrosmalith;

Chromoxyd: sehr viele, besonders schön grün gefärbte Mineralien im Schillerspath, Serpentin; die bluthrothe Farbe des Pyrops rührt von Chromoxyd her.

Fluor: Apophyllit, Chondodrit, Chabasit, Hornblende, Glimmer, Karpholith, Scapolith, Topas;

Kohle: in dem Pyrorthit. Manche Mineralien werden beim Erhitzen schwarz, und beim Glühen an der Luft nehmen sie ihre ursprüngliche Farbe wieder an. Diese Erscheinung rührt von Kohle oder von beigemengten sehr kleinen Quantitäten organischer Materie her.

Kupferoxyd: Dioptas, Kieselmalachit, Cyprin, Cerin, Allophan;

Nickeloxyd: Pimelith, Chrysopras, Olivin;

Phosphorsäure: Sordawalith, Lepidolith;

Schwefel: Helvin, Hauyn, Nosian, Lasurstein;

Strontianerde: Brewsterit;

Tantalsäure: Spuren im Smaragd;
 Thorerde: Thorit, Pyrochlor (Wöhler);
 Uranoxyde: Pechblende, Thorit;
 Yttererde: in den Gadoliniten, Orthit und Pyrothit;
 Zinkoxyd: Zinkkieselerz;
 Zinnoxid: Spuren im Smaragd, Euklas, Zinkkieselerz, Thorit,
 Olivin;
 Zirkonerde: Zirkon, Eudialyt.

Analyse der Mineralwasser.

Der Gang der Analyse eines Mineralwassers richtet sich nach den Materien, die im aufgelösten Zustande darin vorhanden sind; man unterscheidet alkalische Mineralwasser von anderen, welche kein freies Alkali enthalten, von salinischen; manche enthalten Eisensalze, diese nennt man Stahlwasser; alle enthalten flüchtige luftförmige Bestandtheile. Man theilt sie ein in Wasser, welche reich sind an Kohlensäure, in Sauerlinge, und in Wasser, welche Schwefelwasserstoff enthalten, in Schwefelwasser. Zu den Sauerlingen gehören alle alkalischen und sehr viele salinische Mineralwasser. Alle Quellwasser, Brunnenwasser, Salzsoolen, das Meerwasser, gehören zu einer von diesen Klassen der Mineralwasser; selten fehlt in einer derselben ein kleiner Gehalt an Kohlensäure.

Die am häufigsten vorkommenden Bestandtheile der Mineralwasser sind: Kieselerde, Natron, Kalk, Magnesia, Eisenoxydul, Schwefelsäure und Chlor, letzteres gebunden an die Metalle der genannten Oxyde, Kohlensäure, Schwefel entweder in Verbindung mit einem Metall oder als Schwefelwasserstoffsäure; minder häufig kommt darin vor: Kali; in manchen Brunnenwassern Salpetersäure; seltener machen Ammoniak, Strontian und Lithion, Thonerde, Manganoxydul, Phosphorsäure, Fluor, Brom und Jod Bestandtheile der Mineralwasser aus; die beiden letzteren sind übrigens häufig in den Salzsoolen vorhanden. Manche Quellwasser, welche in Bergwerken vorkommen (Grubenwasser), enthalten Zink- und Kupferoxyd. Quellsäure und Quellsatzsäure sind neuerdings als Bestandtheile mehrerer Eisenwasser nachgewiesen worden. Temperatur der Quelle und specifisches Gewicht des Wassers sind bei der Angabe der Resultate der Analyse zu beachten.

Qualitative Analyse der Sauerlinge.

Alle Mineralwasser, welche freie Kohlensäure enthalten, trüben sich, wenn man sie zum Sieden erhitzt und eine Zeitlang in dieser Temperatur erhält; es bildet sich ein Niederschlag, welcher Kohlensäure, gebunden an Kalk oder Bittererde, oder ein Eisenoxyd, meistens auch Kieselerde und seltener Manganoxydul und kohlensauren Strontian enthält.

Ist in diesen Wassern kohlensaures Alkali enthalten, so färben sie nach dem Kochen und Concentriren Curcuma braun und geröthetes Lackmuspapier blau, und durch den Zusatz von Mineralsäure entsteht stets ein bemerkliches Aufbrausen. Diese Klassen von Wassern enthalten nach dem Kochen keine im Wasser unlöslichen oder schwer-

löslichen Metalloxyde mehr, also keinen Kalk und nur noch Spuren von kohlensaurer Bittererde.

Die Analyse dieser Wasser zerfällt nun in die Untersuchung und Analyse des Niederschlags, der sich beim Sieden bildet, in die Analyse der unlöslichen Salze, und in die Analyse der Salze, die nach dem Kochen gelöst bleiben, in die Analyse der löslichen Salze.

In Beziehung auf die Analyse der unlöslichen Salze hat man Folgendes zu beachten: An dem Ausfluss der Quellen, worin sie enthalten sind, bilden sich meistens entweder steinartige oder pulverförmige Absätze, in denen alle diejenigen Substanzen, welche Bestandtheile der Niederschläge sind, die sich beim Kochen und Abdampfen bilden, in überwiegender Menge vorwalten; wenn man Gelegenheit hat, sich diese Absätze zu verschaffen, so darf man eine genaue Untersuchung derselben nicht vernachlässigen. In diesen Absätzen sind nämlich stets die seltener oder in sehr kleinen Quantitäten vorkommenden Bestandtheile des Mineralwassers aufzusuchen, deren Ausmittelung aus einem wenn auch noch so großen Volum des Wassers sonst sehr schwierig, um nicht zu sagen unmöglich, ist. Zu diesen Absätzen gehören die Dornsteine auf den Gradirwänden der Salzsoolen, die Pfannensteine, die sich beim Einkochen derselben bilden. Bei Stahlwassern können diese Niederschläge, ausser den genannten Materien, enthalten: quell- und quellsatzsaures Eisenoxyd; in steinartigen Absätzen sind als seltene Bestandtheile aufzusuchen: Thonerde, Phosphorsäure, Fluorcalcium, Lithion, Strontian, Mangan. Man löst den Niederschlag oder die Absätze in Salzsäure auf, entfernt durch Aufkochen die vorhandene Kohlensäure.

Erste Auflösung: Die Flüssigkeit enthält Kalk, Bittererde, Strontian, Lithion, phosphorsaure Thonerde, Eisenoxyd, Fluorcalcium, Kieselerde (Natron, Kali).

Abdampfung (Entdeckung des Fluor siehe unten) bis zur Trockne.
Behandlung des Rückstandes wie S. 342 I. Beispiel; Rückstand ist Kieselerde.

Zweite Auflösung: Versetzen mit Ammoniak.

Flüssigkeit enth. Kalk, Bittererde (Strontian, Lithion), Mangan; Zusatz v. Schwefelwasserstoff-Ammoniak.

Flüssigkeit mit freier Säure übersättigt u. gekocht; Scheidung der Bittererde vom Kalk durch klee-saures-Ammoniak.

Flüssigkeit enth. Bittererde, Lithion, (Natron, Kali); Abdampfen; Glühen; Auflösung in Wasser.

Flüssigkeit:

Zusatz von Schwefelbaryum; Filtriren; Zusatz von Schwefelsäure; Abdampfen; Glühen.

Rückstand ist schwefelsaures Lithion (Kali, Natron).

Niederschlag enth. Eisenoxyd, phosphorsaure Thonerde, Spuren von Bittererde, Mangan; Auflösung des Niederschlags in Salzsäure; Uebersättigen und Kochen mit Kali.

Flüssigkeit enth. Thonerde, Phosphorsäure; Uebersättigen m. Säure, sodann Ammoniak.

Niederschlag ist Thonerde oder phosphorsaure Thonerde.

In der Flüssigkeit sind Spuren von Phosphorsäure, Bittererde.

Niederschlag enth. Eisenoxyd (Spuren von Mangan), Phosphorsäure, Bittererde; Auflösung in salzsaurem Ammoniak; Zusatz von Schwefelwasserstoff-Ammoniak.

Niederschlag ist Schwefeleisen m. Spuren v. Mangan.

Rückstand ist salpetersaures Strontian.

Rückstand nach dem Glühen:

Der Rückstand, so wie der durch Schwefelbaryum entstandene Niederschlag, enthält alle Bittererde. Scheidung derselben vom Baryt durch Schwefelsäure.

Bei Gegenwart von Fluorverbindungen in den unlöslichen Salzen der Mineralwasser geht bei ihrer Auflösung in Mineralsäuren eine Zersetzung derselben vor; es entweicht Fluorwasserstoffsäure oder, bei Gegenwart von Kieselerde, Kieselfluorwasserstoffsäure. Wenn das Abdampfen in Platin geschieht, kann die entweichende Fluorwasserstoffsäure durch das Angreifen einer Glasplatte entdeckt werden; in diesem Falle wird die erste Auflösung nicht abgedampft, sondern geradezu nach der Entfernung der

Kohlensäure mit Ammoniak versetzt. In dem ersten Niederschlag ist alsdann das Fluor als Fluorcalcium enthalten; man bestimmt darin den Kalk und berechnet daraus das Fluorcalcium.

Analyse der löslichen Salze salinischer Sauerlinge.

Nach anhaltendem Kochen des Wassers bleiben in demselben nur eine geringe Anzahl von Salzen aufgelöst, deren gewöhnliche Bestandtheile Natrium, Kalium, Magnesium, Calcium sind, verbunden mit Chlor, Jod oder Brom, oder als schwefelsaure Metalloxyde.

Man hat zu beachten, dass in den auflöselichen Salzen keine Phosphorsäure enthalten ist, wenn ein Kalksalz einen Bestandtheil derselben bildet; ist kein Kalk vorhanden, so kann man, nach Rose, eine Portion concentrirtes Wasser in einer Flasche mit Ammoniak mit einem Barytsalz vermischen. In der Flüssigkeit bildet sich alsdann, wenn sie, um die Anziehung von Kohlensäure zu verhindern, vor dem Zutritt der Luft durch sorgfältiges Verschließen geschützt war, ein Niederschlag von basisch phosphorsaurem Baryt.

Man hat in dem Wasser Jod und Brom aufzusuchen. Zu diesem Zwecke müssen grose Portionen desselben so weit abgedampft werden, dass der gröfste Theil aller darin aufgelösten Salze herauskristallisirt; die Mutterlauge enthält die Brom- oder Jodverbindung (siehe »Jod, Entdeckung des« und »Jod, Scheidung von Brom«).

Das Wasser kann Lithion enthalten; auch zur Entdeckung dieses Bestandtheils muss eine grose Portion Wasser verdampft, und nach der Entfernung aller unlöslichen Basen die rückständige, sehr concentrirte Flüssigkeit mit phosphorsaurem und etwas kohlensaurem Natron versetzt, bis zur Trockne abgedampft und der Rückstand wieder in Wasser aufgenommen werden, wo phosphorsaures Natron-Lithion zurückbleiben wird.

Durch Zusatz von Kalkhydrat zu dem beinahe trocknen Rückstande des abgedampften Mineralwassers entdeckt man auf die S. 315 angeführte Weise die Gegenwart von Ammoniaksalzen.

Enthält das Wasser organische Materien, so wird der trockne Salzurückstand bei dem Glühen schwarz. Untersuchung auf Quellsäure.

Kali ist ein häufiger, wiewohl selten oder nie in groser Menge vorkommender Bestandtheil der Mineralwasser. Zur Entdeckung desselben wird das Mineralwasser durch Abdampfen concentrirt.

Es enthält Kalk, Bittererde, Natron, Kali.

Fällung mit Barytwasser.

Flüssigkeit enthält
Kalk, Baryt, Natron, Kali;
Zusatz v. kohlensaurem Ammoniak.

Niederschlag ist Bittererde (schwefelsaurer Baryt), Kalk; Scheidung von der Flüssigkeit durch Filtriren.

Flüssigkeit enth. Ammoniaksalze, Kali, Natron;
Abdampfen; Glühen; Schmelzen.

Niederschlag enth. kohlensauren Kalk, kohlensauren Baryt.

Rückstand ist Chlorkalium, Chlornatrium;
Auflösung in Wasser;
Zusatz von Platinchlorid und Alkohol von 0,84.

Rückstand ist Kaliumplatinchlorid.

Das allgemeine Verfahren zur Entdeckung und Bestimmung der auflöslichen Bestandtheile der salinischen Sauerlinge wird durch folgendes Schema versinnlicht werden.

Bestandtheile sind:

Chlor, Schwefelsäure, Natron, Bittererde, Kalk.

mit salpeters. Silber: als Chlorsilber.	m. essigsäurem Baryt: als schwefels. Baryt.	Nach Entfernung des Kalks, mit phosphors. Ammoniak und freiem Ammoniak: als phosphors.	m. klee- säurem Ammoniak: als klee- säurer Kalk.
		Bittererde-Ammoniak.	

Quantitative Analyse salinischer Sauerlinge.

Nicht gasförmige Bestandtheile, deren Gewicht in den meisten Fällen bestimmt werden kann, sind: Chlor, Schwefelsäure, Kalk, Bittererde, Eisen, Natron, Kieselerde (Mangan).

Die Operationen zerfallen:

- 1) in die Bestimmung der ganzen in dem Wasser enthaltenen Quantität Eisen, Kalk, Bittererde, Kieselerde;
- 2) in die Bestimmung des ganzen Schwefelsäuregehalts;
- 3) in die Bestimmung des Chlorgehalts;
- 4) in die Bestimmung des Kalks, Bittererde, Eisenoxyds, Kieselerde, Manganoxyduls in dem Niederschlage, der sich beim Kochen bildet;
- 5) in die Bestimmung des Kalks, Bittererde (Eisenoxyd), die nach dem Kochen gelöst bleiben;
- 6) in die Bestimmung des Gewichts aller Chlormetalle;
- 7) in die Bestimmung des Gewichts des Chlornatriums.

1) Bestimmung des ganzen Kalk-, Bittererde-, Eisen- und Kieselerdegehalts.

Ein bekanntes Volum Wasser wird mit Salpetersäure versetzt u. gekocht. Abdampfen bis zur Trockne. Auflösung in sehr verdünnter Salpetersäure. Rückstand ist Kieselerde.

Flüssigkeit enthält Kalk, Bittererde, Eisenoxyd (Mangan).

Zusatz von Salmiak und Ammoniak oder Schwefelwasserstoff-Ammoniak.

Flüssigkeit enth. Kalk, Bittererde; Zusatz von klee- säurem Ammoniak.	Niederschlag ist Eisenoxydhydrat oder Schwefeleisen (Schwefelmangan); Verwandl. od. Berechn. in Eisenoxydul; Scheidung v. Mangan s. S. 343, IV. Beisp.
--	---

Flüssigkeit enth. die Bittererde; Fällung m. phosphorsaurem Natron oder Ammoniak.	Niederschlag ist klee- säurer Kalk; Verwandlung in kohlen- sauren Kalk; Berechnung in Kalk.
--	---

Niederschlag ist phosphorsaures Bittererde-
Ammoniak; Berechnung der Bittererde.

2) Auf dieselbe Weise verfährt man zur Bestimmung der Schwefelsäure, indem man zur Fällung sich eines Barytsalzes bedient, und die Schwefelsäure aus der bekannten Quantität des schwefelsäuren Baryts berechnet.

3) Die Bestimmung des Chlorgehalts geschieht stets durch die Fällung mit salpetersaurem Silberoxyd, nach Zusatz von überschüssiger Salpetersäure; das erhaltene Chlorsilber wird ausgewaschen, getrocknet, gewogen, und das Chlor wird daraus berechnet.

4) Bestimmung des Kalk-, Bittererde-, Eisenoxyd- und Kieselerde-Niederschlags, der sich beim Kochen des Wassers bildet. Der Niederschlag wird auf einem Filter gesammelt, das Gefäß mit Sorgfalt ausgewaschen, das an den Wänden Hängengebliebene durch Salzsäure hinweggenommen, diese saure Flüssigkeit in kleinen Portionen auf das Filter gegossen, bis dass sich Alles aufgelöst hat. Die durchgelaufene Flüssigkeit wird auf dieselbe Weise, wie in 1), analysirt; bleibt ein Rückstand auf dem Filter, so ist dieser Kieselerde.

5) In Beziehung auf die Bestimmung des Kalks, der Bittererde (des Eisens, der Kieselerde), die nach dem Kochen gelöst bleiben, verfährt man wieder, wie mit der Flüssigkeit in 1).

6) Zur Bestimmung des Gewichts aller Chlormetalle wird ein bekanntes Gewicht des Wassers gekocht, von dem Niederschlag abfiltrirt, die Flüssigkeit mit etwas Salmiak versetzt, abgedampft, zuletzt in einem Platintiegel im Wasserbade zur Trockne gebracht und bis zum Schmelzen erhitzt. Die geschmolzene Masse wird gewogen; nach Abzug des darin enthaltenen schwefelsauren Salzes, welches aus der bekannten Quantität Schwefelsäure, als schwefelsaures Natron oder schwefelsaurer Kalk, berechnet werden kann, ist das Gewicht desselben die Summe aller Chlormetalle. Der Zusatz von Salmiak ist nöthig, um die Zersetzung des Chlormagnesiums beim Abdampfen und Glühen zu verhindern.

7) Zur Bestimmung des Gewichts des Chlornatriums verfährt man mit einer bekannten Quantität Wasser, nachdem es eine Stunde lang gekocht worden, wie auf S. 348 zur Ausmittlung des Kali's angegeben. Die geschmolzene Masse ist Chlornatrium (Chlorkalium), gemengt mit vorhandenen schwefelsauren Salzen. Wird das Gewicht der letzteren berechnet und von dem Gewicht des Rückstandes abgezogen, so hat man das Gewicht des Kochsalzes.

Die Analyse ist genau, wenn a) das Gewicht der Bittererde und des Kalks etc. in dem Niederschlag, der sich beim Kochen bildet, dem Gewicht der nämlichen Materien, welche aufgelöst bleiben, hinzugefügt, eine Zahl geben, welche sehr nahe die nämliche ist, wie die, welche man als das Totalgewicht dieser Körper ausgemittelt hat; wenn b) das Chlor, welches übrig bleibt, nachdem man von dem ganzen Chlorgehalt des Wassers das Chlor des Chlornatriums abgezogen hat, hinreicht, um mit dem Calcium des Kalks und dem Magnesium der Bittererde, die nach dem Kochen in dem Wasser gelöst bleiben, die neutralen Chlorverbindungen dieser Metalle zu bilden.

Quantitative Analyse der alkalischen Sauerlinge.

Wenn das Mineralwasser freie kohlensaure Alkalien enthält, so kann man stets darauf rechnen, dass die Basis derselben Natron ist. Die Bestimmung desselben ist ein Gegenstand von besonderer Wichtigkeit. Zu diesem Zweck wird ein bekanntes Gewicht des anhaltend gekochten Wassers mit Salpetersäure sauer gemacht und der Chlorgehalt durch salpetersaures Silberoxyd bestimmt; in einer zweiten Operation vermischt man eine andere Portion gekochten Wassers mit etwas Salmiak, dampft mit Vorsicht zuletzt in einem Platintiegel im Wasserbade ab, und glüht den Rückstand zur Entfernung alles Salmiaks. Kohlensaure Alkalien zerlegen beim Erhitzen den Salmiak; nach dem Glühen bleibt eine dem kohlensauren Salz entsprechende Quantität Chlormetall zurück. Wird der Rückstand in Wasser aufgelöst und die Flüssigkeit wieder mit sal-

petersaurem Silberoxyd gefällt, so erhält man mehr Chlorsilber, als in der ersten Operation; man zieht beide von einander ab und verwandelt den Ueberschuss des Chlorsilbers durch Rechnung in kohlen-saures Natron. Bei Analysen alkalischer Sauerlinge geschieht die Auffindung der übrigen Bestandtheile genau auf die nämliche Weise, wie bei der Untersuchung der salinischen.

Bestimmung der Kohlensäure in alkalischen und salinischen Sauerlingen.

Die Bestimmung der Kohlensäure muss unter allen Umständen an der Quelle vorgenommen werden, wenn der wahre Gehalt an diesem wirksamen Bestandtheile ausgemittelt werden soll. Man hat eine Menge Methoden, um ihre Quantität dem Gewicht und Volumen nach zu bestimmen. Zwei Analysen, genau nach einer dieser gewöhnlichen Verfahrensweisen angestellt, geben nie das nämliche Resultat; noch viel weniger stimmen zwei Analysen, nach zwei Methoden ausgeführt, mit einander überein. Diese wenig genauen Methoden sind folgende:

Ein bekanntes Volumen des Wassers wird in einem dazu eingerichteten Gefäße gekocht, das Gas über Quecksilber aufgefangen; nach Messung des Gases bei bekannter Temperatur und Barometerstand wird Kalihydrat hinzugebracht; das verschwundene Gas wird als freie Kohlensäure in Rechnung genommen.

Oder das Gas, was sich beim Kochen eines bekannten Volums des Wassers entwickelt, wird in Kalkwasser, basisch essigsaures Bleioxyd, Mischung von Chlorcalcium oder Chlorbaryum mit Aetzammoniak geleitet, und aus dem Gewicht des erhaltenen Niederschlags die Kohlensäure berechnet. Nach diesen beiden Methoden wird die gebundene Kohlensäure indirect, d. h. durch Rechnung, aufgefunden; ein Fehler in der Bestimmung kann weder ausgemittelt noch controlirt werden.

Es ist besser, genauer und einfacher, die ganze in dem Mineralwasser enthaltene Quantität Kohlensäure auf folgende Weise zu bestimmen:

Ein bekanntes Volumen Mineralwasser, welches seinen ganzen Gehalt an Kohlensäure noch enthält, wird mit kaustischem Ammoniak versetzt; es ist klar, dass alle freie Kohlensäure dadurch gebunden wird, und dass aller Kalk und ein Theil des Bittererdegehalts des Wassers, nebst Eisenoxyd und Kieselerde, dadurch gefällt werden. Ein Theil der Kohlensäure bleibt in dem Wasser entweder mit Ammoniak oder mit Natron verbunden zurück, wenn das Wasser nicht genug von diesen Basen enthält, um alle Kohlensäure zu binden. In diesem Falle setzt man noch eine Auflösung von Chlorcalcium hinzu, welche hinreichend ist, um alle vorhandenen kohlen-sauren Salze zu zerlegen.

Der erhaltene Niederschlag wird auf einem Filter gesammelt und ausgewaschen, das noch nasse Filter wird nun zusammengelegt und unter eine graduirte Glocke mit Quecksilber steigen lassen; in diese Glocke bringt man nun vermittelst einer unten gekrümmten Pipette verdünnte Salzsäure, in welcher man vorher einige Stückchen Kreide aufgelöst hat, um sie vollkommen mit Kohlensäure zu sättigen.

Die kohlen-sauren Salze, welche in das Filter eingewickelt sind, werden sogleich zersetzt, und ein Volumen Kohlensäure entwickelt, welches absolut gleich ist dem Volumen der Kohlensäure in dem Wasser.

Mit aller Sorgfalt angestellte und sehr oft wiederholte Versuche haben gezeigt, dass dieses Verfahren eine Sicherheit gewährt, welche keine der gewöhnlichen Methoden darbietet; es hat sich ferner herausgestellt, dass bei vielen der bekanntesten Mineralwasser der wahre Kohlensäuregehalt, nach diesem Verfahren bestimmt, den nach dem gewöhnlichen Methoden gefundenen um $\frac{1}{5}$ bis $\frac{2}{5}$ übertrifft.

Es sind, um übereinstimmende Resultate in dieser Bestimmungsmethode der Kohlensäure zu erhalten, einige Vorsichtsmafsregeln erforderlich, auf die man mit aller Aufmerksamkeit zu achten hat.

Die erste ist, dass man das Volumen des Wassers genau kennt, die zweite, dass man es in eine Flasche bringt, ohne bei dieser Operation Kohlensäure zu verlieren.

Man weifs nun, dass ein mit Kohlensäure gesättigtes Wasser ohne grofsen Verlust an Kohlensäure nicht aus einem Gefäfs ins andere gegossen werden kann, dass atmosphärische Luft, damit geschüttelt, ihr zwanzigfaches Volum Kohlensäure austreibt, indem sie sich mit dem Wasser verbindet.

Die gewöhnliche Art des Einfüllens von Mineralwasser in eine Flasche, mit atmosphärischer Luft gefüllt, kann nicht ohne beträchtlichen Verlust geschehen; dies ist in der That die allgemeinste und wichtigste Fehlerquelle bei diesen Bestimmungen.

Wenn die Flasche vor dem Einfüllen des Wassers mit reiner Kohlensäure angefüllt wird, könnte eine Entwicklung derselben vermieden werden; aber dieses Mittel ist nicht anwendbar, wenn man Gründe hat, zu vermuthen, dass das Mineralwasser nicht völlig mit Kohlensäure gesättigt ist.

Man verfährt auf folgende Weise: Man bringt in eine Flasche mit etwas weitem Halse ein bekanntes Volumen einer Mischung von 1 Th. einer Chlorcalciumlösung mit 3 Th. Aetzammoniakflüssigkeit, und befestigt in die Oeffnung einen Korkstöpsel, welcher mit zwei Löchern durchbohrt ist. In beide Oeffnungen befestigt man offene Glasröhren von gleichem Durchmesser, von denen die eine einen halben Zoll, die andere vier Zoll oberhalb des Korks hervorsteht. Es ist zweckmäfsig, wenn die Glasröhren innerhalb der Flasche länger sind, als der Kork; die eine, und zwar die kürzere, geht, von dem Kork an gerechnet, 2 Zoll, die andere 1 Zoll in die Flasche hinein. Wenn diese Vorrichtung unter den Spiegel des Wassers getaucht wird, so fließt durch die kurze äufsere Röhre das Wasser ein, und durch die längere entweicht die atmosphärische Luft.

Es ist klar, dass das Einfliefsen des Wassers aufhört, sobald die Oberfläche des Wassers in der Flasche die Oeffnung der inneren kürzeren Glasröhre erreicht und sperrt. Je nach der Tiefe, in welche man die Flasche eingetaucht hat, steigt jetzt in dem längeren äufseren Schenkel die Flüssigkeit, und beim Herausziehen der Flasche aus dem Wasser tritt eine Portion Wasser aus der kürzeren Röhre heraus, indem sich die Wassersäulen in beiden Röhren ins Gleichgewicht stellen. Dies kann mit der gröfsten Leichtigkeit vermieden werden, da man das Steigen des Wassers in der längeren Röhre stets sehr deutlich beobachten kann.

Das Volumen des Wassers erhält man leicht, wenn man von aufsen an dem Halse der gefüllten Flasche mittelst eines Feilstrichs die Höhe der Flüssigkeit bemerkt und die Flasche bis zu diesem Punkte ausmisst.

Von dem erhaltenen Volum ziehe man die 2 — 3 Unzenmaasse (4 — 6 Kubikzolle, 60 — 80 Kubikcentimeter) Ammoniakflüssigkeit ab, welche man in die Flasche vorher eingebracht hat. Kennt man das specifische Gewicht des Wassers und sein Volumen, so lässt sich mit größter Leichtigkeit sein absolutes Gewicht berechnen.

Anstatt des eben beschriebenen Verfahrens kann man auch das folgende anwenden. Man nimmt einen Stechheber von Glas oder eine weite, etwa 1 Pfund Flüssigkeit fassende Glaskugel, Cylinder etc. mit zwei gegenüberstehenden Oeffnungen, an welche Glasröhren angeschmolzen sind, von denen die eine etwa 2 Zoll lang und $\frac{1}{4}$ Zoll weit, die andere 6 — 8 Zoll lang und etwas enger ist. Man taucht diese Vorrichtung langsam in die Mineralquelle hinein, die eine Oeffnung nach unten, die andere nach oben senkrecht gerichtet. Sobald die obere Oeffnung unterhalb des Spiegels des Wassers gekommen ist, schließt man diese Oeffnung mit dem Daumen und die andere Oeffnung, wenn man einen Stechheber genommen hat, der dazu sehr bequem ist, mit einem Korke, durch welchen eine enge offene Glasröhre gesteckt ist. Dies muss geschehen, ohne den Apparat aus dem Wasser herauszunehmen. Wenn dies ausgeführt ist, kann man die Vorrichtung aus dem Wasser ziehen, ohne dass Wasser austritt, selbst wenn die Oeffnung der engen Röhre offen gelassen wird.

Man hat das bestimmte Volumen Mineralwasser mit einer Mischung von Aetzammoniak und Chlorcalciumlösung zusammen zu bringen; zu diesem Zwecke gießt man von dieser Flüssigkeit eine beliebige Portion in eine weite Flasche, welche nur so hoch ist, dass die enge Röhre des mit Mineralwasser gefüllten Stechhebers auf dem Boden derselben einige Linien in die Flüssigkeit hineintaucht. Indem man den Daumen an der oberen Oeffnung des Stechhebers hinwegnimmt, fließt das Mineralwasser in die Flasche hinein und mischt sich mit der Aetzammoniakflüssigkeit. Den Heber schwenkt man mit Wasser aus, dem man einige Tropfen Ammoniak zugesetzt hat, und fügt diese Flüssigkeit zu dem in der Flasche befindlichen Wasser. Das Volumen des Wassers erhält man mit genügender Genauigkeit durch Ausmessen des Hebers.

Man kann, wie sich von selbst versteht, diese Operation mehrmals wiederholen, und in der Flasche mithin ein dreifaches, vierfaches Volumen Wasser mit Aetzammoniak und Chlorcalcium zusammenbringen.

Die Flasche, worin die Mischung des Mineralwassers mit Aetzammoniak und Chlorcalciumlösung enthalten ist, wird verschlossen und so lange stehen gelassen, bis die flockige Beschaffenheit des Niederschlags verschwunden und derselbe kristallinisch geworden ist.

Der Niederschlag wird sodann auf einem Filter gesammelt, wobei man den Trichter mit einer Glasscheibe bedeckt, um die Absorption von Kohlensäure aus der Luft zu verhüten, wodurch eine neue Quantität kohlensaurer Kalk niedergeschlagen werden würde.

In der Flasche setzt sich ein Theil des Niederschlags so fest an die Wände an, dass er nicht abgelöst und auf das Filter gebracht werden kann; man muss ihn, nachdem die Flasche mit reinem Wasser wohl ausgewaschen worden, mit etwas Salzsäure hinwegnehmen, die saure Flüssigkeit mit kohlensaurem Ammoniak fällen, und den erhaltenen Niederschlag auf das nämliche Filter bringen, auf welchem die erste Portion gesammelt worden war.

Nach dem Auswaschen des kohlensuren Niederschlags wird, wie

schon oben erwähnt, die Kohlensäure wieder daraus entwickelt und ihr Volumen gemessen.

Man kann diese Bestimmung mit sehr kleinen Quantitäten Wasser mit Genauigkeit ausführen, und auch dann noch eines zuverlässigen Resultats sicher seyn. Zur Entwicklung des kohlensauren Gases muss man sich einer graduirten Glasglocke bedienen, welche wenigstens anderthalb bis doppelt so viel fasst, als das Volumen des Wassers beträgt, aus dem man die Kohlensäure zu bestimmen hat. Dies ist nun selten der Fall; entweder fehlt es an einer so großen Glasglocke, oder an der Quantität Quecksilber, welche nöthig ist, um sie mit Bequemlichkeit zu füllen.

Man muss aus diesen Gründen sich an das folgende Verfahren halten, womit man den nämlichen Zweck erreicht.

Man trocknet nämlich den erhaltenen Niederschlag des kohlensauren Kalks etc. bei 100°, und bestimmt sein Gewicht, was sehr leicht geschehen kann, wenn man das Filter vorher tarirt hat.

Von diesem Niederschlag nimmt man nun kleinere Gewichtstheile, und bestimmt aus diesen in 5 — 6 Versuchen ihren Gehalt an Kohlensäure. Aus den Resultaten zieht man das Mittel, und berechnet daraus den Kohlensäuregehalt auf das ganze Gewicht des Niederschlags.

Analyse der Schwefelwasser.

Die Bestimmung der fixen Bestandtheile der Schwefelwasser unterscheidet sich in keiner Weise von der Analyse der anderen Mineralwasser. Die Bestimmung des Schwefels ist Gegenstand einer besondern Operation.

Der Schwefel ist entweder als Schwefelwasserstoff oder als ein lösliches Schwefelmetall in dem Wasser enthalten; es gelingt nie, das Schwefelwasserstoffgas nach dem Volumen zu bestimmen, z. B. es durch Kochen aus dem Wasser auszutreiben, über Quecksilber aufzufangen und zu messen; seine Quantität beträgt in einem Pfunde Wasser gewöhnlich nicht über $\frac{1}{2}$, selten über 2 Kubikzoll. Man sieht, dass man zu seiner Bestimmung stets sehr große Mengen Wasser nehmen muss. Bei der Ausmittelung muss das Volumen des Wassers genau bekannt seyn; es wird mit einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd in Berührung gebracht, die man mit so viel ätzendem Ammoniak versetzt hat, dass alles Chlorsilber, welches niedergeschlagen werden könnte, gelöst bleibt. Der Niederschlag wird auf einem Filter gesammelt, zuerst mit Aetzammoniak, sodann mit verdünnter Essigsäure, zuletzt mit reinem Wasser ausgewaschen, um die möglicherweise mit niedergeschlagenen kohlensauren Erden zu entfernen. Die Gewichtszunahme des Filters giebt das Schwefelsilber, aus dem man den Schwefel als Schwefelwasserstoffsäure berechnet. Zu diesen Operationen bedient man sich genau derselben Vorrichtungen, wie zur Bestimmung der ganzen Quantität Kohlensäure.

Ob das Wasser ein lösliches Schwefelmetall oder lediglich Schwefelwasserstoff enthält, erfährt man leicht, wenn man es einige Minuten bei Abschluss der Luft im Kochen erhält. Ist Schwefelwasserstoff allein vorhanden, so verliert es nach dem Kochen allen Geruch; bei Gegenwart eines Schwefelmetalls kommt er aber sogleich wieder zum Vorschein, wenn man das gekochte Wasser mit einer Säure vermischt. Man bestimmt in diesem Falle zunächst die Schwefelmenge des angekochten, und nachher auf die nämliche Weise die Schwefelmenge des gekochten Wassers; indem man das Gewicht des Schwefelsilbers in der zweiten

Bestimmung abzieht von dem Gewichte des nämlichen Körpers in der ersten, hat man die Menge des freien Schwefelwasserstoffs.

Kommt in dem Wasser zu gleicher Zeit Kohlensäure im freien oder gebundenen Zustande vor, so bestimmt man ihre Quantität ganz nach dem Verfahren, welches S. 353 angegeben ist.

Ueber die Bestimmung und Ausmittelung der Quell- und Quellsäure, Salpetersäure etc. s. diese Artikel. *J. L.*

Analyse, indirecte. Zuweilen kann es geschehen, dass Substanzen, die in ihren Atomgewichten bedeutend verschieden sind, sich nur schwer oder unvollständig von einander trennen lassen. In diesen Fällen kann man zur Bestimmung ihrer Mengen ein Verfahren anwenden, welches wir mit dem Namen der indirecten Analyse bezeichnen wollen, und welches zuerst von Richter im Jahre 1798 *) vorgeschlagen worden ist. Es besteht im Allgemeinen darin, dass man aus der Summe der Verbindungen, welche ein Gemisch solcher Substanzen successiv mit zwei anderen Körpern giebt, das Gewicht dieser beiden Substanzen berechnet, ohne sie zu trennen. Im Grunde genommen sind die meisten Analysen indirecte, da man in der Regel die Bestandtheile eines Gemisches oder Gemenges nicht isolirt, sondern gebunden an irgend einen oder mehre andere Körper darstellt, z. B. den Schwefel gebunden an Sauerstoff und Baryt, als schwefelsauren Baryt. Man findet also auch dort, was man sucht, zuletzt nur durch eine Rechnung; allein diese Rechnung ist einfacher, wie in den Fällen, welche hier betrachtet werden, und darum schien es erlaubt, diese letzteren Bestimmungen, im Gegensatz zu jenen, vorzugsweise indirecte zu nennen. Gesetzt, diese Substanzen seyen Basen, die mit Säuren neutrale Salze von wohl bestimmter Zusammensetzung geben, so hätte man eine genau abgewogene Menge von dem Gemisch der beiden Basen mit einer Säure zu sättigen, und darauf dieselbe Menge oder eine andere ihr gleiche eben so mit einer zweiten Säure bis zur Sättigung zu verbinden. Aus dem Gewichte der beiden Salzmassen ergibt sich dann das Gewicht jeder der beiden Basen durch Rechnung.

Wie diese Rechnung anzustellen, wird das Folgende zeigen:

Es sey	der Basis <i>A</i> ;	der Basis <i>B</i> ;	Bekanntes Gewicht der
Unbekannte Gewichtsmenge . . .	<i>x</i> ;	<i>y</i> ;	Summe der Salze
Unbekannte Salzmenge mit der Säure <i>C</i> .	<i>ax</i> ;	<i>by</i> ;	<i>h</i>
» » » <i>D</i> .	<i>a'x</i> ;	<i>b'y</i> ;	<i>h'</i>

Dann hat man zunächst

$$ax + by = h \quad (1)$$

$$a'x + b'y = h' \quad (2)$$

Und daraus:

$$x = \frac{hb' - h'b}{ab' - a'b} \quad (3); \quad y = \frac{h'a - ha'}{ab' - a'b} \quad (4).$$

Durch die beiden letzten Gleichungen sind *x* und *y* gegeben, da sie durch lauter bekannte Gröfsen ausgedrückt werden. Es sind nämlich *h* und *h'* die durch den Versuch gefundenen Gewichtsmengen der

*) Ueber die neueren Gegenstände der Chemie, St. 9, S. 184.

Salze, und was a, b, a', b' betrifft, so werden sie durch die bekannten Atomgewichte gegeben,

Bezeichnet man nämlich die Atomgewichte

	der Basen		der Salze			
	A	B	AC	BC	AD	BD
mit . . .	M	N	P	Q	P'	Q'

so ist offenbar

$$a = \frac{P}{M}; \quad b = \frac{Q}{N}$$

$$a' = \frac{P'}{M}; \quad b' = \frac{Q'}{N}$$

indem z. B. die unbekannt Salzmenge ax , welche die unbekannt Menge x der Basis A mit der Säure C giebt, sich eben so zu dieser Menge x verhalten muss, wie das Atomgewicht des Salzes AC zum Atomgewicht der Basis A . Durch die angeführten Atomgewichts-Verhältnisse sind also die Größen a, b, a', b' gegeben, und damit auch aus den Gleichungen (3) und (4) die gesuchten Gewichtsmengen x, y der beiden Basen.

Ein Beispiel wird dies ferner verdeutlichen. Wir wollen zuerst ein ideelles nehmen, um die Sache möglichst zu vereinfachen. Gesetzt, man habe ein Gemenge von Kali und Natron (wasserfreiem Kalium- und Natriumoxyd). Man nehme zwei Portionen davon; ihr Gewicht braucht man nicht zu kennen, nur muss man wissen, dass sie beide genau gleichviel wiegen. Die eine Portion verwandele man in schwefelsaures Salz, die andere in salzsaures Salz. (Wir betrachten hier die Chloride als salzsaure Salze, da dies für vorliegende Aufgabe einerlei ist.)

Das Gewicht der schwefelsauren Salze h sey = 2,978656 Grm.

» » » salzsauren » h' » = 2,479338 Grm.

Aus den Atomgewichten hat man dann die folgenden Verhältnisse:

	für schwefelsaures Kali		für schwefelsaures Natron
$a =$	$\frac{1091,081}{589,916} = 1,84955;$	$b =$	$\frac{892,062}{390,897} = 2,28209$
	für salzsaures Kali		für salzsaures Natron
$a' =$	$\frac{932,566}{589,916} = 1,58085^*);$	$b' =$	$\frac{733,547}{390,897} = 1,87657$

Hiermit geben dann die Gleichungen . . (3) und (4):

Kali . . . $x = 0,5$ Grm.

Natron . . . $y = 0,9$ Grm.

Da man hier die Gewichtsmengen des Kali's und Natrons findet, ohne die Summe ihrer Gewichte zu kennen, so ist die Rechnung auch gar nicht auf den ideellen Fall eingeschränkt, dass man es mit wasserfreiem Kalium- und wasserfreiem Natriumoxyd zu thun habe. Sie findet eben so gut ihre Anwendung auf ein Gemisch von Kali- und Natronhydrat, seyen sie trocken oder in Wasser gelöst, so wie auf ein Gemisch von trockenem oder in Wasser gelöstem kohlsauren Kali und kohlsauren Natron oder essigsauerm Kali und essigsauerm Natron. In allen diesen Fällen erfährt man die Menge x des wahren Kali's und die

*) Die Größe a' ist das Atomgewicht des Chlorkaliums, dividirt durch das des Kali's; analog verhält es sich mit der Größe b' .

Menge y des wahren Natrons, welche in diesen Gemischen enthalten sind; der Rest ist Wasser oder die verjagte flüchtige Säure, oder Beides zugleich.

Einfacher wird die Rechnung, wenn man, statt eine zweite Portion des Gemisches von Kali und Natron mit Salzsäure zu sättigen und auszutrocknen, die zur Neutralisation der ersten Portion erforderliche Menge Schwefelsäure durch Fällung mit einem Barytsalz bestimmt. Diese Schwefelsäure, abgezogen von der Menge des schwefelsauren Salzes, giebt in Summa die Menge des Kali's und Natrons.

Diese Summe wird dann durch das h' der Gleichung (2) repräsentirt, wenn man darin a' und b' beide $= 1$ setzt. Es ist gewissermaßen, wie wenn man die beiden Basen durch eine zweite Säure ohne Atomgewicht neutralisirt hätte. Setzt man nun auch in den beiden Gleichungen (3) und (4) die Größen a' und b' beide $= 1$, so behält man:

$$x = \frac{h - h'b}{a - b}; \quad y = \frac{h'a - h}{a - b}$$

woraus, da durch den Versuch $h' = 1,4$ Grm. gefunden seyn wird, und h den obigen Werth behält, x und y leicht zu berechnen sind.

Die eben auseinandergesetzte Methode beschränkt sich, wie leicht zu erachten, nicht bloß auf die Bestimmung von Basen, sondern kann auch auf die Bestimmung von Säuren, deren Atomgewichte verschieden genug sind, ausgedehnt werden, sobald sich in praktischer Hinsicht kein Hinderniß in den Weg legt. Sind x und y z. B. Säuren, so bezeichnen a, b, a', b' die Atomgewichte ihrer Salze mit zwei verschiedenen Basen, dividirt respective durch die Atomgewichte dieser Säuren. Ueberhaupt ist, theoretisch genommen, die Methode auf die Bestimmung der Bestandtheile beliebiger binärer Verbindungen anwendbar, sobald nur die eine Bedingung, Verschiedenheit der Atomgewichte, erfüllt ist. Je größer diese Verschiedenheit, desto größer ist auch die Genauigkeit. In der Praxis wird aber diese Methode immer nur auf wenige Fälle eingeschränkt bleiben, weil man meistens durch die directen Scheidungen eine größere Genauigkeit erlangt. Es giebt indess einige Fälle, und zu denen gehört eben das vorhin gewählte Beispiel der Bestimmung von Kali und Natron, wo wirklich diese Methode dem directen Wege vorzuziehen ist. Aehnliche Anwendungen scheinen Gemenge von Chlor und Brom, Chlor und Jod, Brom und Jod darzubieten, falls man nur passliche Verbindungen dieser Substanzen mit anderen Körpern auswählt.

P.

Analyse, organische. Die Analyse organischer Substanzen hat den Zweck, die Elemente derselben ihrer Natur und Menge nach zu bestimmen; sie macht einen der wichtigsten Theile der analytischen Chemie aus. Der Weg, den man einschlug, um sich in früheren Zeiten eine Vorstellung über die chemische Zusammensetzung organischer Körper zu verschaffen, hat mit der jetzigen Analyse nicht die geringste Aehnlichkeit. Man unterwarf diese Körper der trocknen Destillation, und aus den Producten, die man erhielt, schloss man auf die Verschiedenheit in ihrer Zusammensetzung.

Erst seit den letzten 30 Jahren ist dieser Theil der Chemie nach wissenschaftlichen Grundsätzen vervollkommenet worden, und alle neuen Methoden weichen nur in der Ausführung dieser Grundsätze von einander ab.

Um die Verhältnisse der Bestandtheile in einer organischen Verbindung auszumitteln, scheint der einfachste Weg der zu seyn, dass man die Elemente einzeln zu erhalten sucht; es ist aber klar, dass, wenn uns, statt der einzelnen Elemente, Verbindungen derselben mit anderen von bekannter Zusammensetzung gegeben werden, dass sich daraus mit derselben Gewissheit ihre Menge bestimmen lässt. Die meisten Pflanzensubstanzen enthalten Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff; ein kleinerer Theil enthält außerdem noch Stickstoff. Von diesen 4 einfachen Substanzen lässt sich, außer dem Stickstoff, kein einziger im Zustande der Reinheit aus den organischen Verbindungen darstellen; wenn aber aller Kohlenstoff in Kohlensäure, aller Wasserstoff in Wasser verwandelt wird, so lässt sich aus der Quantität der Kohlensäure und der des Wassers die Menge des Kohlenstoffs und Wasserstoffs mit der größten Schärfe berechnen. Selbst in dem Falle, wenn die Elemente der organischen Substanzen rein abgeschieden und dargestellt werden könnten, würde man in der Analyse, der größeren Genauigkeit halber, der jetzt gebräuchlichen Methode den Vorzug einräumen müssen.

Das Mittel, welches angewendet wird, um zu einer genauen Kenntniss der Zusammensetzung einer organischen Verbindung zu gelangen, besteht also in der Verwandlung eines bekannten Gewichts derselben in Kohlensäure und Wasser, und die Vollkommenheit der Analyse hängt insofern lediglich von dem Apparate ab, als er erlauben muss, diese Producte ohne Verlust sammeln und ihr Gewicht bestimmen zu können. Bei Körpern, welche Stickstoff enthalten, wird dieser Bestandtheil im Zustande der Reinheit abgeschieden, und der Sauerstoff wird stets auf indirectem Wege ausgemittelt.

Gay-Lussac und Thénard, die ersten Begründer der organischen Analyse, wandten zur Verbrennung der organischen Körper das chlorsaure Kali an. Die Substanz wurde damit gemengt, in Kügelchen geformt und in kleineren Portionen in eine aufrecht stehende glühende Glasröhre getragen. Die Gase, welche sich durchs Verbrennen entwickelten, wurden durch eine Seitenröhre unter einer Glocke über Quecksilber aufgefangen.

Alles Gas wurde genau gemessen, und nach der Correction des Barometer- und Thermometerstandes mit Aetzkali in Berührung gebracht. Nach der Absorption der Kohlensäure blieb entweder reines Sauerstoffgas oder ein Gemenge desselben mit Stickgas zurück. Die relative Menge des letzteren wurde durch das Eudiometer ausgemittelt. Mit der Kenntniss der Gewichte der Substanz, des chlorsauren Kali's, der Menge der gebildeten Kohlensäure und des zurückbleibenden unveränderten Sauerstoffgases hatte man alle Data, um die Zusammensetzung des Körpers zu berechnen. Was von dem Sauerstoff des chlorsauren Kali's in den Gasen fehlte, musste mit dem Wasserstoff des Körpers Wasser gebildet haben.

Der Apparat von Gay-Lussac und Thénard hatte keinen anderen Fehler, als dass er die Genauigkeit der Resultate zu sehr von der Geschicklichkeit des Experimentators abhängig machte. Die Analyse stickstoffhaltiger Körper mit Hülfe des chlorsauren Kali's wurde, der Bildung von salpetriger Säure wegen, wenig genau, und es war unmöglich, damit einen flüssigen oder einen flüchtigen Körper zu analysiren.

Berzelius bemühte sich mit Erfolg, durch Anwendung horizontal liegender Verbrennungsröhren und durch Aufsammlung des gebilde-

ten Wassers, diese Methode bequemer für die Ausführung und unabhängiger von den vielen Rechnungen zu machen. Er wandte das chloresaurer Kali gemengt mit einer großen Menge Kochsalz an, wodurch die Verbrennung verlangsamt und zu gleicher Zeit der Vortheil erreicht wurde, dass die ganze Menge des zu verbrennenden Körpers gleich anfangs in die Verbrennungsröhre eingefüllt werden konnte.

Diese Apparate, welche nur für eine gewisse und sehr kleine Reihe von Körpern anwendbar waren, erhielten durch die Anwendung des Kupferoxyds, anstatt des chloresauren Kali's, welche Gay-Lussac zuerst verschlug und bei der Verbrennung der Harnsäure anwandte, eine große und sehr wesentliche Verbesserung. Bis jetzt sind seine Vorzüge vor dem chloresauren Kali so anerkannt, dass die Anwendung des Letzteren gänzlich außer Gebrauch gekommen ist. Neben dem Kupferoxyd wendet man ferner zur Verbrennung mancher sehr kohlenreicher Materien das chromsaure Bleioxyd an.

Saussure und Prout haben Beide zur Analyse organischer Körper Apparate beschrieben, welche von dem ursprünglichen von Gay-Lussac und Thénard nur in der Form und in der Substitution des Sauerstoffgases und Kupferoxydes, anstatt des chloresauren Kali's, abweichen.

Der Apparat von Prout ist so eingerichtet, dass man die zu analysirende Substanz entweder für sich oder gemengt in einem gemessenen Volum Sauerstoff verbrennt und das Volumen dieses Gases nach der Verbrennung mit dem ursprünglichen vergleicht; er stützt sich auf die Erfahrung, dass, wenn Kohlenstoff in Sauerstoffgas verbrannt wird, die gebildete Kohlensäure genau den Raum des verzehrten Sauerstoffgases einnimmt, und mithin sein Volum nicht ändert; dass, wenn Wasserstoff sich mit Sauerstoff vereinigt, für jedes Volum Wasserstoff $\frac{1}{2}$ Volum Sauerstoff bei der Verdichtung des gebildeten Wassers verschwindet. Wenn mithin der zu verbrennende Körper aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff besteht, so können nur drei Fälle stattfinden. Entweder das ursprüngliche Volum des Sauerstoffs bleibt nach der Verbrennung ungeändert, und in diesem enthielt der verbrannte Körper Sauerstoff und Wasserstoff in dem Verhältniss, wo sie Wasser bilden, oder das Volum des Sauerstoffs nimmt ab, oder es vergrößert sich; in den beiden letzteren Fällen war entweder in der Substanz mehr Wasserstoff, und mithin weniger Sauerstoff, enthalten, als nöthig gewesen wäre, um damit Wasser zu bilden, oder es war weniger Wasserstoff, und mithin mehr Sauerstoff, vorhanden. Die Quantität, um welche das ursprüngliche Volum des Sauerstoffgases ab- oder zugenommen hatte, konnte genau gemessen werden, und mit dem Volum der erzeugten Kohlensäure war es leicht, die Zusammensetzung der Substanz in Zahlen auszudrücken. Für stickstoffhaltige Substanzen und für die Analyse einer Menge anderer Körper war dieser Apparat aber nicht anwendbar. Nach einem ähnlichen Princip ist neuerdings ein Apparat von Brunner construirt worden. Alle diese Apparate sind ausschliesslich nur von ihren Erfindern in Anwendung gekommen, und da sie keine Vorzüge vor den allgemein gebräuchlichen gewähren, so würde es überflüssig seyn, sie hier ausführlich zu beschreiben.

Allgemeines Verfahren.

Wir wollen in dem Folgenden die Apparate und Verfahrensweisen beschreiben, welche in dem gegenwärtigen Augenblicke von der

Mehrzahl der Chemiker zur organischen Analyse angewendet werden. Es ist hier der Ort, einige allgemeine Bemerkungen über die Operationen bei der organischen Analyse voranzuschicken. Man wird bemerken, dass alle Apparate, welche zu diesem Zwecke angewendet werden, sehr einfach sind und zu ihrer Handhabung keine besondere Geschicklichkeit voraussetzen; die Haupterfordernisse zur Ausführung einer guten Analyse sind: die größte Genauigkeit im Abwägen der Apparate, und die strengste Gewissenhaftigkeit in der Ausführung aller Vorbereitungsarbeiten. Man schmeichle sich nicht, zu einem genauen Resultate zu gelangen, wenn irgend etwas versäumt worden ist, was es sichern kann; alle sonst auf die Arbeit verwandte Mühe und Zeit sind verloren, wenn man eine der angegebenen Vorsichtsmaßregeln auszuführen unterlässt.

Es ist klar, dass man einen vorgesetzten Zweck auf verschiedenen Wegen erreichen kann, und dass die Mittel, welche in dem Folgenden angegeben werden, einer Vervollkommnung wohl fähig sind; allein alle sogenannten Verbesserungen und Vervollkommnungen, welche bis jetzt vorgeschlagen wurden, beweisen nur die Unbekanntschaft mit dem allgemeinsten Princip von dem, was man eine Methode nennt. Jeder Chemiker wird, wenn er sich einige Erfahrung in der organischen Analyse verschafft hat, die beschriebenen Apparate in besonderen Fällen nach seiner Einsicht verändern und sie seinem Zwecke anpassen können; aber man geht zu weit, wenn man diese Abweichung in einem speciellen Falle als eine Verbesserung des Ganges in Allgemeinen ansehen und empfehlen würde. In der Natur des menschlichen Geistes liegt an und für sich das Streben nach Vervollkommnung; daher die Bemühungen, das Vorhandene zu verbessern und neue Wege zu finden, ein vorgesetztes Ziel zu erreichen. Man begeht hier meistens einen ganz allgemeinen Fehler, nämlich man versäumt, die Brauchbarkeit der bekannten Mittel auf die Probe zu stellen oder sich damit bekannt zu machen; man weicht von vorn herein von dem gewöhnlichen Wege ab, und wenn die Bemühungen mit Erfolg gekrönt sind, so übersieht die Befriedigung des Erfindungsgeistes die Umwege und die Schwierigkeiten, welche zu überwinden waren, und denen man auf dem gebahnten Wege nicht begegnet wäre.

Wir halten uns in dem Folgenden an die Regel von Berzelius, dem erfahrensten Chemiker unserer und wahrscheinlich aller Zeiten, und wir ziehen unter zwei gleich guten Verfahrensweisen die einfache der complicirten vor.

Die erste Aufgabe, welche man bei der Ausführung der organischen Analyse zu lösen hat, ist, dass man sich die zu analysirende Substanz in dem höchsten Grade der Reinheit zu verschaffen sucht; kein Mittel darf vernachlässigt werden, um sich über die Abwesenheit fremder Stoffe zu vergewissern. Vorausgesetzt, dass die Materie rein sey, hat man, als eine Quelle der Unsicherheit in den Resultaten der Analyse und der Ursache der Differenzen mehrerer Operationen, die Schwierigkeit zu beachten, das Gewicht des zu analysirenden Körpers mit Genauigkeit zu bestimmen. Alle organischen Substanzen ziehen mit großer Begierde Wasser aus der Luft an, und ihr Gewicht wird hierdurch vermehrt; sie müssen von aller hygroskopischen Feuchtigkeit befreit und auf eine Art gewogen werden, dass eine Anziehung von Feuchtigkeit in der Zeit, wo sie auf der Wage liegen, nicht leicht möglich ist. Wenn man erwägt, dass ein Wassergehalt von 5 — 6 Milligrammen gleichbe-

deutend ist einem Verlust von 10 — 12 Milligrammen Kohlensäure, so wird man sicher auf eine richtige Gewichtsbestimmung der Substanz alle Aufmerksamkeit verwenden. Man kann diesen Zweck auf verschiedene Weise erreichen. Der folgende Apparat gewährt in dieser Hinsicht vollkommene Sicherheit; er besteht in der Röhre *A* Fig. 1, Taf. II.; der untere weitere Theil hat etwa $\frac{1}{2}$ Zoll im Durchmesser; die Röhren *a* und *b* sind Barometerrohre, die eine von 2, die andere von 3 Linien im Durchmesser. Durch die weite Röhre *b* schüttet man die Substanz hinein, man verbindet diese mittelst eines Korkstöpsels mit der Chlorcalciumröhre *c*, und die Seitenröhre *a* mit der Röhre *d* Fig. 2. Die Röhre *c* ist ein gewöhnlicher Heber. Die Röhre *d* ist etwa einen Zoll kürzer, als das äußere Rohr α des Hebers. Man weiß, dass bei dieser Einrichtung ein vollkommen gleichförmiger Ausfluss des Wassers hervorgebracht wird, und da die Luft, welche das ausfließende Wasser ersetzt, aus der Oeffnung der Röhre *d* in die Flasche tritt, so sieht man sogleich, ob alle Verbindungen vollkommen schliessen. Die dreihalsige Flasche ist mit Wasser gefüllt; man sieht leicht, dass, wenn das Wasser zum Ausfließen gebracht worden, ein beständiger Strom von trockner Luft alle Feuchtigkeit aus der Substanz vollkommen entfernt. Der horizontale Theil der Trockenröhre sitzt in einem Sandbade, Wasserbade, Chlorcalciumbade etc., je nach der Temperatur, welcher man die Materie aussetzen will. Will man den Wassergehalt bestimmen, so wird der Apparat *A* zuerst leer, sodann mit der Substanz gewogen; er wird sodann in das Wasserbad, Chlorcalciumbad etc. gesetzt, und man lässt so lange Luft hindurchgehen, als sich noch Wasser in der Röhre *d* verdichtet. Indem man nun von Zeit zu Zeit den Apparat *A* auf die Wage bringt, sieht man, ob sich sein Gewicht noch vermindert; sobald sein Gewicht sich nicht mehr ändert, schüttet man eine kleine Quantität der Materie aus dem Apparate *A* in eine lange, vollkommen trockne Probirröhre, Fig. 3, und setzt diese mittelst einer Spirituslampe oder in einem Sandbade einer höheren Temperatur aus, natürlich nur einem solchen Hitzegrade, bei welchem sie noch keine Zersetzung erfährt. Bemerket man in diesem Falle in der Probirröhre nicht den mindesten Beschlag von Wasser, so ist man der völligen Trockenheit der Substanz gewiss; im entgegengesetzten Falle muss das gewöhnliche Wasserbad mit einer Kochsalzlösung oder Chlorcalciumlösung vertauscht, und mit dieser Procedur fortgeföhren werden.

Mitscherlich wendet zum Austrocknen der organischen Materien einen ähnlichen Apparat an. Er unterscheidet sich von dem beschriebenen nur darin, dass er die Röhre *a* Fig. 1 mit einer Handluftpumpe in Verbindung setzt, durch welche er fortdauernd Luft durch den Apparat hindurchzieht, bis die Substanz trocken ist. Es ist nun äußerst ermüdend, 4 bis 6 Stunden lang unausgesetzt die Luftpumpe in Bewegung zu erhalten, und man wird wahrscheinlich zu dieser Einrichtung nur dann seine Zuflucht nehmen; wenn man keine dreihalsige Flasche zu seiner Verfügung hat.

Statt der Glasflasche wendet man noch bequemer den Fig. 4 gezeichneten Apparat von Blech an; er fasst etwa 40 Pfund Wasser. Der Trichter *a* dient zum Nachfüllen des ausgeflossenen Wassers. Die mittlere Oeffnung *b* ist mit einem Korkstöpsel verschlossen: sie dient dazu, um der Luft bei dem Nachfüllen des Wassers Ausgang zu verschaffen. Den Ausfluss des Wassers regulirt man durch die Stellung des Hahns.

Substanzen, welche das Wasser mit äußerster Hartnäckigkeit zurückhalten, trocknet man im luftleeren Raume, unterstützt durch eine steigende Temperatur. Fig. 5 zeigt diese Einrichtung. *A* ist eine kleine Handluftpumpe, *B* ein Chlorcalciumrohr, *C* eine cylindrische, starke Röhre, welche die auszutrocknende Substanz enthält; man setzt diese in ein eisernes oder kupfernes Gefäß mit einer concentrirten Auflösung von Chlorzink, erhitzt es darin bis nahe an die Temperatur, bei welcher die Materie zersetzt wird. Nachdem man die feuchte Luft durch die Luftpumpe entfernt hat, lässt man von Zeit zu Zeit durch Oeffnung des Hahns *a* wieder Luft in den Apparat hinein; diese wird bei ihrem Durchzuge durch das Chlorcalciumrohr jedesmal von aller hygroskopischen Feuchtigkeit befreit, und in ganz kurzer Zeit, meistens in einigen Minuten, erreicht man mit Hülfe dieser Einrichtung die völlige Entfernung alles hygroskopischen oder gebundenen Wassers.

Wenn die Substanz trocken ist, so muss eine gewisse Quantität davon zur Analyse abgewogen werden. Am besten geschieht dies in einer offenen kleinen cylindrischen, engen Röhre; sie ist Fig. 6 in natürlicher Größe abgebildet. Man kann diese Röhre horizontal auf die Wage legen, oder in ein konisch zusammengerolltes Röhrrchen von Blech stellen, dessen weite Oeffnung auf die Wagschale gestellt wird; auch ist ein Fuß von Blech Fig. 6, Taf. III., sehr bequem. Man nimmt ihr Gewicht, bringt eine gewisse Quantität der Substanz hinein und wiegt wieder; die Gewichtszunahme drückt das Gewicht der Substanz aus. Man kann auch die Röhre mit der Substanz auf der Wage tariren, die Röhre nachher entleeren und sie darauf mit dem, was hängen geblieben ist, zurückwiegen; man legt sie auf die Wage und bringt so viel Gewicht hinzu, bis das Gleichgewicht wieder hervorgebracht ist. Man muss im Allgemeinen alles Wiegen in einem Uhrglase oder in einem offenen weiten Gefäße vermeiden. Während der kurzen Zeit, wo die Röhre mit der Substanz auf der Wage liegt, kann, ihrer Form halber, kein bemerklicher Luftwechsel stattfinden, und auch bei sehr hygroskopischen Substanzen ändert sich in dieser einfachen Vorrichtung während einer halben Stunde ihr Gewicht nicht.

Man hat nun jetzt ein bestimmtes Gewicht der Substanz; um den Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt derselben auszumitteln, muss man den Kohlenstoff in Kohlensäure, den Wasserstoff in Wasser verwandeln. Das Gewicht Beider muss bestimmt werden. Im Allgemeinen wird die Substanz, wenn sie trocken und pulverförmig ist, mit Kupferoxyd gemengt; die Mischung wird in einer Glasröhre mit glühenden Kohlen umgeben. Die Verbrennungsröhre ist 15 — 18 Zoll lang, hat 4 — 5 Linien im Durchmesser, der hintere verschlossene Theil ist in eine Spitze ausgezogen, welche nach aufwärts gerichtet und verschlossen ist. Bei der Mengung der Substanz mit Kupferoxyd ziehen Beide aus der Luft Wasser an; dieses Wasser würde das Gewicht des durch die Verbrennung gebildeten vermehren; es muss aufs Sorgfältigste und Genaueste vor der Verbrennung wieder entfernt werden. Dies geschieht am einfachsten durch die Vorrichtung, welche so eben beschrieben worden ist, um das Wasser aus der Substanz bei einer höheren Temperatur, unterstützt durch einen verminderten Luftdruck, zu entfernen. Fig. 7 zeigt diese Vorrichtung. *A* ist die Luftpumpe, *B* das Chlorcalciumrohr, *C* die mit der Mischung gefüllte Verbrennungsröhre; sie liegt in einem Bett von Holz *D* und wird mit 120° heißem Sande umgeben. Vor dem Auspumpen der Luft wird die Röhre mit der Mischung flach auf einen Tisch mehrmals aufgeklopft, so dass

sich über der Mischung ein sichtbarer leerer Raum bildet; wird es ver- säumt, der Luft bei dem Auspumpen Raum zum Entweichen zu geben, so begiebt sich die Mischung, sobald die Luftpumpe in Bewegung ge- setzt wird, in die Chlorcalciumröhre. Indem man nun in der Verbren- nungsröhre einen luftleeren Raum hervorbringt, und von Zeit zu Zeit wieder durch Oeffnen des Hahns *a* trockne Luft einströmen lässt, ist nach 10 — 12 maligem Auspumpen an der Stelle *b* der Chlorcalcium- röhre kein Anflug von Feuchtigkeit mehr zu bemerken, selbst wenn diese Stelle durch Umgeben mit Baumwolle, auf welche man etwas Aether schüttet, stark abgekühlt wird, und die Mischung ist als trocken zu betrachten.

Die Mischung der Substanz mit reinem Kupferoxyd geschieht in ei- nem reinen und warmen Porcellanmörser; je sorgfältiger die Substanz vertheilt und mit dem Kupferoxyd gemengt wird, desto leichter, vollkom- mener und schneller geht ihre Verbrennung von Statten.

Mitscherlich lässt die Verbrennungsröhre an der Spitze offen, füllt sie zu $\frac{3}{4}$ ihrer Länge mit Kupferoxyd, verbindet die offene Spitze oder die weite Oeffnung mit einem Chlorcalciumröhre, mit deren an- derem Ende ein Blasbalg verbunden ist, erhitzt das Kupferoxyd bis zum schwachen Glühen, und treibt nun mittelst des Blasbalges trockne Luft über das heiße Oxyd; die Spitze wird nun zugeschmolzen, er- tarirt alsdann die mit Kupferoxyd gefüllte Verbrennungsröhre, und schüttet die trockne Substanz hinein. Die Gewichtszunahme giebt ihre Quantität. Er mischt sie nun auf folgende Weise mit dem Kupferoxyd: er biegt einen Kupferdraht an dem einen Ende in die Form eines Kork- ziehers, schraubt diesen Theil bis zur halben Oxydschicht in die Röhre, und führt ihn auf und nieder, bis man die Mischung für innig genug hält. Diese Verfahrensart ist unbequemer und umständlicher, als die beschriebene. Indem sich ferner bei einer Belastung der Wage von 120 bis 140 Grammen durch die Verbrennungsröhre das Gewicht der Sub- stanz nicht bis zu $\frac{1}{2}$ Milligramm genau bestimmen lässt, ist sie unsicher. Eine vollkommene Mischung lässt sich ferner mit einem Korkzieher nicht be- werkstelligen. Man kann sich davon leicht überzeugen, wenn man etwas Stärke mit Kupferoxyd nach dieser Methode recht innig mischt, und die Mischung nachher in einem reinen Mörser mit der Pistille platt drückt; man erkennt alsdann an einer Menge runder, weißer Stellen die unge- mischte oder zusammengeballte Stärke, deren innerer Theil nur verkoh- len, aber nicht verbrennen kann. Berzelius empfiehlt die beschriebene Trocknungsmethode für den Fall, wo man keine Luftpumpe zu seiner Verfügung hat; es ist aber alsdann besser, sich mit der organischen Ana- lyse überhaupt nicht zu beschäftigen.

Das durch die Verbrennung gebildete Wasser wird in der Röhre Fig. 8 aufgefangen; sie ist mit geschmolzenem Chlorcalcium, in der Kugel mit groben Stücken, in der langen Röhre mit grobem Pulver angefüllt; vor die beiden Oeffnungen dieser Röhre bei *a* u. *b* wird etwas Baumwolle eingelegt, um das Herausfallen kleiner Stückchen Chlorcalciums zu ver- hindern. Die Röhre *b* wird mittelst eines Korkes genau eingepasst, der Kork am Rande des Glases scharf abgeschnitten und mit geschmol- zenem Siegelack überzogen, um alles Anhängen von Staub zu vermei- den. Das Gewicht der Röhre ist bekannt, ihre Gewichtszunahme nach der Verbrennung giebt die Menge des gebildeten Wassers.

Die Chlorcalciumröhre wird mittelst eines Korkstöpsels mit der

Verbrennungsröhre in Verbindung gebracht, wie Fig. 9 zeigt. Der Korkstößel wird mit einer feinen Feile oder mit Mohr's Korkbohrer (siehe Korkbohrer) durchstossen und die Oeffnung durch Nachfeilen passend gemacht, vermittelst eines sehr scharfen Messers wird er für die Oeffnung der Verbrennungsröhre zugerichtet; man giebt ihm am besten eine cylindrische oder eine etwas konische Form, dies richtet sich nach der Oeffnung der Röhre. Das Durchstossen eines Korks vermittelst eines glühenden Drahts muss man vermeiden, indem meistens hierdurch der Kork Fehler, kleine Sprünge, bekommt und aufgetrieben wird.

Einige Chemiker geben, nach dem Verfahren von Berzelius, der Chlorcalciumröhre die Form Fig. 10. Sie ziehen die Verbrennungsröhre *a* in eine Spitze aus, welche sie in die Chlorcalciumröhre *b* hineingehen lassen; die Verbindung beider bewirken sie durch eine Kautschuckröhre, welche auf beiden Seiten festgebunden wird. Nach der Verbrennung wird die Spitze der Verbrennungsröhre bei *c* abgeschnitten, das Kautschuckröhrchen, ohne die Spitze aus der Chlorcalciumröhre herauszuziehen, entfernt, das Chlorcalciumrohr mit der Spitze gewogen, die Spitze hernach herausgenommen, ausgeglüht und wieder gewogen; nachdem man nun das Gewicht der Spitze abgezogen hat von dem ersteren Gewicht, erhält man das Gewicht der Chlorcalciumröhre mit der durch die Aufnahme des gebildeten Wassers hervorgebrachten Gewichtszunahme.

Die durch die Verbrennung gebildete Kohlensäure wird in dem Apparate Fig. 11 aufgefangen; er wird mit Kalilauge angefüllt, und zwar so, dass in jeder Kugel noch eine kleine Luftblase bleibt. Dieser Apparat besteht in einer Glasröhre, in welcher 5 Kugeln ausgeblasen sind; er wird auf folgende Weise verfertigt: An eine 4 Linien weite, etwas starke Glasröhre von 3 Zoll Länge, *a* Fig. 12, schweifst man zwei, 2 Linien weite, Barometerröhren *b b* an, schmilzt die Oeffnung der einen zu oder verstopft sie mit etwas geschmolzenem Siegelack, erweicht nun das eine Ende der dicken Glasröhre *a*, und bläst diesen Theil zu einer Kugel auf; man verfährt auf dieselbe Weise mit dem Ende der entgegengesetzten Seite, wie dies an Nro. 2 zu sehen ist; nachdem dies geschehen, wird der mittlere Theil sehr heiss gemacht und zu einer etwas gröfseren Kugel aufgeblasen, wodurch das Ganze die Gestalt von Nro. 3 erhält. Nach der Hand löthet man an eine ähnliche enge Barometerröhre ein etwa zolllanges Stück α einer der Röhren *a* entsprechende Glasröhre, zieht die eine Oeffnung zu einer Spitze aus, schneidet die Spitze bei *d* ab, und schweifst diese Oeffnung mit der Röhre *b* zusammen (Nro. 5); die letztere schneidet man vorher zu einer Länge von 2 Zoll ab. Nachdem dies geschehen ist, wird das Stück α zu einer Kugel aufgeblasen (Nro. 6). Auf die nämliche Art verfährt man mit dem entgegengesetzten Ende. Die eine Kugel kann etwas kleiner seyn, als die andere; jedenfalls muss die eine so weit seyn, dass sie etwas mehr Flüssigkeit fassen kann, wie die mittlere Kugel. Man erhitzt nun über einer Spirituslampe die Stellen $\beta\beta$ scharf an der Kugel (Nro. 7), und biegt die beiden Seitenröhren in einem Winkel von 45° (s. Fig. 13, *A.*); über den Kugeln *m* und *n* bei α erhalten diese Röhren eine zweite Biegung (s. Fig. 13, *B.*). Man hat hierbei Folgendes zu beachten: Es ist zweckmäfsig, die Röhre *o*, welche die weitere Kugel *m* trägt, so zu biegen, dass ihr horizontaler Theil, mit der Chlorcalciumröhre verbunden, dem Operateur zur Linken ist. Nachdem man die Röhren *o* und *p* bei α (Fig. 13, *B.*) erhitzt hat, biegt man sie gleichzeitig so, dass

beide über einander greifen. Wenn man sich genau an die Fig. 13, *A.* und *B.* hält, kann man die beste Disposition nicht verfehlen. Die scharfen Ränder der Röhren *o* und *p* werden an der Lampe glatt geschmolzen. Um diesen Apparat mit Kalilauge zu füllen, verbindet man das eine Ende mit der Röhre *b* Fig. 14 mittelst eines Korkstöpsels, taucht die Oeffnung des Kaliapparates in ein passendes Gefäß mit Kalilauge, und zieht nun mit dem Munde die Flüssigkeit hinein. Nachdem dies geschehen ist, wird das inwendig feuchte Stück der Röhre *o* mit zusammengedrehtem Löschpapier vollkommen ausgetrocknet; der reine und trockne Apparat wird gewogen und mit der Chlorcalciumröhre mittelst einer Kautschuckröhre verbunden. Der Kaliapparat, mit der Lauge gefüllt, wiegt 50 bis 60 Grm. Bei einer Concentration von 1,25 bis 1,27 schäumt die Lauge nicht, und ihre Absorptionsfähigkeit ist alsdann am stärksten. Natronlauge schäumt wie Seifenwasser, und muss vermieden werden.

Die Kautschuckröhren schneidet man sich aus dünnen Blättern Kautschuck; man legt ein Stückchen von $1\frac{1}{2}$ Zoll Länge so zusammen, dass dadurch eine Röhre gebildet werden kann von der Weite der Barometerröhren, welche mit einander verbunden werden sollen. Durch einen einzigen Schnitt mit einer vollkommen reinen Scheere schneidet man der Länge nach etwa eine halbe Linie davon ab, und erhält auf diese Weise zwei gleiche Schnittränder, welche mit dem Nagel der beiden Daumen zusammengedrückt werden; zuletzt wird das fertige Röhren mehrmals stark auseinandergezogen. Wenn man die frischen Schnittflächen mit dem Finger berührt, so haften sie an dieser Stelle nicht mehr. Es ist gut, das Stück Kautschuck vor dem Zusammenlegen inwendig etwas zu befeuchten, damit die Wände der Röhre nicht zusammenkleben.

Der Ofen, in welchem die Verbrennung der Substanz vorgenommen wird, ist Fig. 15 abgebildet; er ist von Eisenblech, 22 — 24 Zoll lang, 3 Zoll hoch; der Boden ist 3 Zoll breit und mit Einschnitten in Gestalt eines Rostes versehen, die einen halben Zoll von einander liegen; die Wände erweitern sich nach oben, ihre Entfernung *a b* kann $4\frac{1}{2}$ Zoll betragen; er ruht auf einem Ziegelstein *e* Fig. 18, und zwar so, dass die beiden vorderen Oeffnungen des Rostes offen, alle anderen hingegen durch den Ziegelstein verschlossen sind. Der ganzen Länge nach sind in dem Ofen Träger *D* von starkem Eisenblech angebracht; sie haben die Form Fig. 16, *C*; sie sind gleich hoch und correspondiren genau mit der runden Oeffnung der vorderen Wand *A* Fig. 16 des Ofens; sie sind bestimmt, die Verbrennungsröhre zu tragen.

Hat man die Absicht, stärkeres Feuer zu geben, d. h. den Zug zu vermehren, so wird der Ofen etwas auf die Seite geneigt und ein plattes Ziegelstück an zwei Stellen untergeschoben.

Specielles Verfahren.

Die Verbrennungsröhre wird nöthigenfalls mit Wasser ausgewaschen und mit Papier, womit man einen Glasstab umwickelt hat, ausgetrocknet; nach dem Ausziehen und Zuschmelzen der Spitze wird sie sehr heiß gemacht, und eine lange engere Röhre bis auf das verschlossene Ende eingesteckt. Indem man nun mit dem Munde die Luft aus der engeren Röhre herauszieht, wird mit derselben der letzte Rest von Feuchtigkeit hinweggenommen. Die trockne Röhre wird mit etwas

heißem Kupferoxyd zuletzt noch ausgespült, und dieses auf die Seite gethan. Damit man ein bestimmtes Maafs für die Quantität hat, welche man mit der Substanz mischen will, füllt man jetzt die Röhre zu $\frac{3}{4}$ ihrer Länge mit reinem Kupferoxyd aus dem Tiegel an, in dem es frisch geglüht wurde, wobei man vermeiden muss, es mit irgend einer fremden Materie in Berührung zu bringen; dieses Kupferoxyd ist bestimmt, mit der zu verbrennenden Substanz gemischt zu werden.

Die Mischung fester Materien muss jederzeit in einem heißen, tiefen Porcellanmörser mit glattem, jedoch mattem Boden bewerkstelligt werden; der Mörser wird vorher mit reinem Kupferoxyd ausgerieben und dieses auf die Seite gethan; man schüttet die abgewogene Substanz in den Porcellanmörser und spült nun das Röhren, worin sie gewogen wurde, mit Kupferoxyd sorgfältig nach; man vertheilt zuerst die Substanz mit wenig Kupferoxyd, mischt so innig als möglich, und setzt nach und nach die ganze Quantität Kupferoxyd zu, welche man in die Verbrennungsröhre eingefüllt hatte.

Das Mischen muss mit der geringsten Anstrengung bewerkstelligt werden können; die Substanz und das Kupferoxyd müssen deshalb, die erstere vor dem Wiegen, das letztere vor dem zweiten schwächeren Ausglühen, in ein feines Pulver verwandelt werden. Enthält das Kupferoxyd harte Körner, so lässt sich die Mischung nicht innig machen; es geschieht dann häufig, dass die Pistille von denselben abspringt, wodurch Theile der Mischung aus dem Mörser ausgeschleudert werden. Wenn man bei der Mischung den Mörser auf einen Bogen von glattem weissen Papier stellt, so kann man leicht sehen, ob man etwas von der Mischung verloren hat oder nicht.

Die Mischung wird aus dem Mörser in die Verbrennungsröhre eingefüllt, mit der Vorsicht, dass man zuerst etwa einen halben Zoll reines Kupferoxyd auf den Boden derselben bringt; der Mörser wird mit reinem Kupferoxyd nachgerieben und ausgespült, und aufer diesem wird die Röhre bis 1 Zoll von der Mündung mit reinem Kupferoxyd aufgefüllt. Bei Fig. 17 sind die Längen der verschiedenen Lagen von reinem Kupferoxyd, Mischung, Nachspülung und wieder reinem Oxyd durch die entgegengesetzte Richtung der Striche ungefähr angedeutet.

Der Korkstöpsel, welcher die Verbrennungsröhre mit der Chlorcalciumröhre verbindet, wird mit einem leichten Hammer weich geklopft, wodurch er äußerst elastisch wird; nachdem das Loch hindurchgebohrt und er vollkommen zugerichtet ist, setzt man ihn in einem bedeckten Tiegel in heißem Sande einer ziemlich hohen Temperatur aus, um alle hygroskopische Feuchtigkeit daraus zu entfernen; er muss mit einiger Mühe in die Oeffnung der Verbrennungsröhre passen, und seine weiche Beschaffenheit erlaubt die Anwendung einer gewissen Gewalt, ohne den Apparat selbst der Gefahr des Zerbrechens auszusetzen.

Die Verbrennungsröhre und Chlorcalciumröhre müssen genau horizontal oder etwas gegen den Kaliapparat geneigt gelegt werden, damit das in dem engeren Theile der letzteren sich sammelnde Wasser von selbst hineinfließt; man legt zu diesem Zweck den hinteren Theil des Ofens etwas höher als den vorderen. Fig. 18 zeigt die zur Verbrennung hergerichteten und zusammengefügte Theile der Vorrichtung. *a* ist die Verbrennungsröhre, *b* die Chlorcalciumröhre, *c* das Kautschuckröhren, *m* die größere Kugel des Kaliapparates, welcher in Verbindung steht mit der Chlorcalciumröhre, *e* ist ein Ziegelstein, *f* ein darunterge-

schobenes Stück Eisen, um dem Ofen eine nach dem Kaliapparate geneigte Lage zu geben.

Die Verbrennungsröhre wird, ehe sie mit der Chlorcalciumröhre verbunden wird, mehrmals flach auf einen ebenen Tisch stark aufgeklopft; man hat mit Vorsicht darauf zu achten, dass über dem Kupferoxyd ein Luftraum vorhanden ist, welcher den gasförmigen Producten einen Ausgang gestattet; es geschieht sonst häufig, dass das Kupferoxyd hervorgeschleudert wird, oder dass sich die Röhre am hinteren Theil verstopft. Zahllose Erfahrungen haben bewiesen, dass bei dieser Disposition die Verbrennung nicht minder vollkommen ist, selbst wenn die Substanzen noch so reich an Kohlenstoff sind. Mitscherlich dreht einen schraubenförmig gewundenen Kupferdraht durch die ganze Länge der Mischung und lässt ihn während der Operation in der Röhre; er hat den Zweck, den Zusammenhang derselben zu unterbrechen; man kann sich aber nicht auf seinen Dienst verlassen. Wir wiederholen es, nur bei der beschriebenen Einrichtung ist man sicher, dass die Analyse unter allen Umständen gelingt.

Der vordere Theil der Verbrennungsröhre enthält reines Kupferoxyd; dieses muss zuerst in starkes Glühen gebracht werden, ehe man den Theil, welcher die Mischung enthält, mit Kohlen umgiebt.

Ehe man aber überhaupt die Verbrennung beginnt, ist es vor allen Dingen nöthig, dass man sich versichert, ob alle Verbindungen luftdicht schliessen. Um dies zu erfahren, zieht man vermittelst der Saugröhre Fig. 19 mit dem Munde eine kleine Quantität Luft aus dem zusammengefügtten Apparate heraus; eine natürliche Folge davon ist, dass bei dem Aufhören des Ziehens eine gewisse Quantität Kalilauge in die Schenkelröhre der Kugel *m* tritt. Der Stand der Flüssigkeit ist demnach darin etwa um $1\frac{1}{2}$ Zoll höher, als in dem entgegengesetzten Schenkel, wie dieses deutlich an Fig. 11, *B* beobachtet werden kann, wo α und β den Stand der Kalilauge bezeichnen. Bleibt dieser Stand nicht eine Zeitlang unverändert, sinkt also die Kalilauge in den mittleren Theil Fig. 11, *A* hinab, so dringt entweder durch das Kautschuckröhrchen *c* oder durch den Korkstöpsel Luft in den Apparat hinein; sie müssen in diesem Falle mit besseren vertauscht werden.

Man umgiebt nun den vorderen Theil der Verbrennungsröhre mit glühenden Kohlen; man hat, wenn die Röhre nicht feucht ist oder Knoten enthält, nie ein Zerspringen derselben zu befürchten. Ist das Kupferoxyd nicht ganz trocken, so sieht man sogleich bei der ersten Einwirkung der Wärme einen mehr oder minder bemerkbaren Beschlag an dem vorderen leeren Ende der Röhre *a*, welcher einen Zoll lang aus dem Ofen hervorragt; in diesem Falle kann man darauf rechnen, dass die Wasserstoffbestimmung etwas zu hoch ausfallen wird.

Um das Herabfallen der Kohlen zu vermeiden und um die übrigen Theile der Röhre vor der Einwirkung des Feuers zu schützen, dient der doppelte Schirm Fig. 18, *g*; er wird aus starkem Eisenblech nach der Oeffnung des Ofens ausgeschnitten, und man giebt ihm die Form Fig. 20.

Man stellt den Schirm hinter dem vorderen Theile der Verbrennungsröhre, der reines Kupferoxyd enthält, auf, und nachdem dieser Theil der Röhre rothglühend ist, wird er um $\frac{1}{2}$ bis 1 Zoll nach dem hinteren Theile zurückgerückt, und dieser Theil mit Feuer umgeben; wie weit man ihn jedesmal zurückrücken muss, richtet sich nach der

Schnelligkeit der Gasentwicklung. Jedesmal müssen so viel glühende Kohlen auf einmal angelegt werden, dass die Röhre, ganz davon umgeben, schnell glühend werden muss. Auch wenn die Gasentwicklung anfänglich stärker ist, als man sie zu haben wünscht, darf man die einmal angelegten Kohlen nicht wieder entfernen; sie wird durch die Wegnahme derselben nur in seltenen Fällen verlangsamt, aber die Verbrennung kann dadurch unvollkommen gemacht werden; man muss die Gasentwicklung durch Erhitzen von kürzeren Stellen der Röhre zu reguliren suchen.

Der vordere, aus dem Ofen hervorragende, leere Theil der Verbrennungsröhre muss während dem ganzen Verlaufe der Verbrennung so heiß erhalten werden, dass sich nicht die kleinste Quantität Wasser darin condensiren kann; man ist in diesem Falle vor einem Verlust an Wasser vollkommen sicher.

Die Verbrennung würde am regelmäsigsten vor sich gehen, wenn man dem Glase der Verbrennungsröhre alle Wärmeleitfähigkeit benehmen könnte; dies ist nun nicht der Fall, man kann aber nicht aufmerksam genug darauf seyn, dass man jedesmal nur kurze Strecken der Verbrennungsröhre zum Glühen bringt; die Gasblasen müssen ununterbrochen und rasch auf einander folgen. Wenn die Anzahl der Träger der Verbrennungsröhre zu gering ist, so biegt sich zuweilen ein Stück der Verbrennungsröhre; ein Aufblasen derselben hat man aber in keinem Falle zu befürchten, indem der Druck der Flüssigkeit, den das Gas zu überwinden hat, auf das möglicherweise weich gewordene Glas zu gering ist.

Mitscherlich legt das Verbrennungsrohr in einen ausgefeilten Flintenlauf, so dass sich das Glasrohr von oben hineinlegen lässt; er sucht damit eine gleichförmige Erhitzung und Schmelzung der Verbrennungsröhre zu vermeiden, allein mit dieser Einrichtung giebt man sich aller Vortheile, welche eine genaue Regulirung des Feuers gewähren; flüchtige Substanzen destilliren unaufhaltsam und unverbrannt über, und bei schwerverbrennlichen lässt sich die Temperatur nicht geben, welche eine vollkommene Verbrennung verbürgt. Die schnelle Verbreitung der Wärme in dem Flintenlaufe verhindert Mitscherlich durch Blasen mit dem Munde oder durch Umgebung mit nassem Tüchern; man hat aber bei der Verbrennung seine Aufmerksamkeit auf viel wichtigere Momente zu richten, als dass man sich damit abgeben könnte, den Flintenlauf durch Blasen mit dem Munde kalt zu erhalten. Das Umgeben mit nassen Tüchern ist durchaus unzweckmäsig und muss vermieden werden.

Die Stellung des Kaliapparates während der Verbrennung ist in Fig. 18 angegeben. Man schiebt unter *r* ein Stück Kork *s* unter, so dass dieser Theil etwas höher liegt, als der hintere Theil; man giebt ihm eine weiche Unterlage, am besten eine Serviette. Wenn die ganze Verbrennungsröhre zu Ende der Operation mit glühenden Kohlen umgeben ist, erhöht man die Temperatur in der ganzen Länge des Ofens, von unten, indem man der Luft Zutritt zu dem Roste gestattet, und von oben mittelst des Windfächers. Sobald die Gasentwicklung schwächer wird, entfernt man das Korkstück und giebt dem Kaliapparate die horizontale Stellung Fig. 11, *A*.

Man sieht in diesem Zeitpunkte, ob die Verbrennung vollkommen gelungen oder fehlerhaft ist; hört die Gasentwicklung auf einmal auf,

so kann man der vollkommenen Verbrennung sicher seyn; dauert sie hingegen in Pausen längere Zeit fort, so war die Mischung nicht sorgfältig genug gemacht; man kann auf einen Verlust in der Kohlenstoffbestimmung sicher rechnen.

Sobald sich kein Gas mehr entwickelt, steigt die Kalilauge in die Schenkelröhre der Kugel *m*; die Einrichtung dieser Kugel (s. S. 364) entfernt jede Gefahr eines Zurücksteigens der Flüssigkeit in die Chlorcalciumröhre, und macht, dass man sich in der jetzt vorzunehmenden Operation nicht zu übereilen braucht. Wenn nämlich diese Kugel bis zur Hälfte mit Flüssigkeit gefüllt ist, hört alles weitere Steigen derselben auf, der untere Theil des Kaliapparates steht, wie bemerkt, horizontal, er ist zur Hälfte leer, und es tritt von da an Luft in die Kugel *m*. S. Fig. 11. γ deutet die Höhe an, bis zu welcher die Kalilauge steigen kann. Hat sie diesen Punkt erreicht, so steht dem Eintreten der Luft nichts mehr im Wege. (Siehe die Tafel IV.)

Man entfernt jetzt die Kohlen, welche den hinteren Theil der Verbrennungsröhre und die gebogene Spitze umgeben, und schneidet diese Spitze ab. Am besten geschieht dies mittelst einer kleinen Zange (Fig. 22), mit welcher man die äußerste Spitze bei *x* (s. Fig. 9) abkneipt. Auf die offene Spitze steckt man eine passende, 15 — 20 Zoll lange Röhre *h*, welche durch den Halter Fig. 21, *A* getragen wird.

Die Oeffnung des Kaliapparates verbindet man durch einen kleinen ausgefeilten Korkstöpsel mit der Saugröhre Fig. 19, und zieht mit dem Munde eine gewisse Portion Luft durch den Kaliapparat, dem man die nämliche Stellung, wie während der Verbrennung, wiedergegeben hat. Alle Kohlensäure und der Wasserdampf, die in dem Apparate zurückgeblieben sind, werden nun von dem Kali und dem Chlorcalcium absorbirt. Fig. 21 stellt den Moment des Durchziehens von Luft dar. Man fasst den Kaliapparat bei *r* mit der Linken, und hebt diesen Theil ein wenig; mit der Rechten hält man die Saugröhre *B*.

Man bemerkt bei diesem Hindurchziehen der Luft bei der vollkommenen Verbrennung nicht den mindesten Geschmack, bei unvollkommener ist er mehr oder weniger brenzlich; man kann von dem letzteren nicht in allen Fällen auf eine misslungene Analyse schließen, denn sehr oft weichen zwei Analysen nicht im geringsten von einander ab, obwohl man in der einen geschmackloses Gas erhalten hat, und in der andern nicht.

Berzelius schlägt vor, das Saugen mit dem Munde durch Verbindung des Kaliapparates mit dem Apparate Fig. 1 und 2 zu ersetzen, und den Durchgang der Luft in dem Apparate durch das Ausfließen des Wassers aus dem Heber zu bewerkstelligen. Diese Einrichtung ist unbequem, macht unnöthige Arbeit und ersetzt nicht entfernt den Willen und die Empfindlichkeit eines menschlichen Organs.

Die durch den Apparat streichende Luft enthält Wasser, sie enthält Kohlensäure; beide addiren sich zu den Producten der Verbrennung, wenn man nicht Sorge trägt, sie vor dem Eintreten in die Röhre der Luft zu entziehen. Berzelius verbindet zu diesem Zwecke nach der Verbrennung die offene Spitze mit einer mit trockenem Kalihydrat gefüllten Röhre; dies ist eine ausführbare, aber unangenehme Operation. Die Verbrennungsröhre muss nämlich beim Durchstreichen der Luft glühend erhalten werden, um die möglicherweise auf dem reducirten Kupferoxyd abgesetzte Kohle zu verbrennen, und um die Spitze mit einer Kaut-

schuckröhre zu verbinden, darf sie nicht mehr sehr heiß seyn. In der trocknen Luft, welche durch die Kalilauge geführt wird, verdunstet nun eine gewisse Quantität Wasser derselben, welches als ein Verlust von Kohlensäure aufgeführt wird, und wenn man die Luft eine Viertelstunde, wie Berzelius meint, hindurchströmen lässt, darf das Wiederauffangen dieses Wassers und das Hinzufügen seines Gewichtes zu dem Gewichte des Kaliapparates nicht verabsäumt werden. Alle diese ermüdenden und den einfachen Gang der Analyse hindernden Operationen erspart man sich, wenn man auf folgende Weise verfährt.

Die Verbrennung ist vollendet, die Spitze noch geschlossen und die Kalilauge im Zurücksteigen; man lässt sie bis γ Fig. 11, *B* zurücktreten, neigt den Kaliapparat, so dass die Oeffnung der Röhre β mit Flüssigkeit gesperrt ist, und kneipt nun die Spitze der Verbrennungsröhre ab, wodurch Luft eintritt. Die natürliche Folge davon ist, dass die Lauge in *m* fällt und sich mit einer gewissen Portion Flüssigkeit in *n* bei γ ins Niveau stellt, in der Art also, dass in der Kugel *m* eine gewisse Flüssigkeitsschicht bis α stehen bleibt. (Siehe die Tafel IV.)

Die ganze Kugel *m* ist mit Kohlensäure angefüllt, sie wird von der Kalilauge absorhirt; die Kohlensäure in der Chlorcalciumröhre nimmt den Platz der absorbirten ein, und so tritt, wie man leicht sieht, alle Kohlensäure des ganzen Apparates nach und nach in die Kugel *m*, wo sie absorhirt wird, und zwar ohne dass eine einzige Luftblase durch die Kalilauge geführt worden ist.

Nachdem der Apparat einige Minuten ruhig gestanden hat, enthält die Luft in dem Apparate keine Kohlensäure mehr. Zu allem Ueberfluss zieht man nun mittelst der Saugröhre einige Secunden lang so viel Luft durch die Kalilauge, als etwa dem einfachen Rauminhalt der Chlorcalciumröhre und der Verbrennungsröhre entspricht.

Wenn sich bei der Verbrennung sehr kohlenreicher Substanzen etwas Kohle auf das reducirte Kupfer abgesetzt hat, so verbrennt diese auf Kosten des Sauerstoffs der nach der Verbrennung durch die Röhre geleiteten Luft.

Verbrennung flüchtiger flüssiger Körper.

Der Gang der Analyse dieser Art von Körpern ist am leichtesten und einfachsten, die Resultate sind am genauesten, und Anfänger thun wohl, sich mit der Verbrennung derselben zuerst zu beschäftigen.

Die Flüssigkeiten werden in Glaskugeln eingeschlossen gewogen; man verschafft sie sich auf folgende Weise: Eine etwa 12 Zoll lange, 3 Linien weite Barometerröhre *a* wird vor der Lampe in eine lange Spitze *c* ausgezogen (Taf. III. Fig. 1). Man benutzt diese Spitze als Handhabe, um ein kleines Stück von der Röhre *a* mit einer langen, engen Zwischenröhre abziehen. Man schmilzt alsdann die Spitze *c* bei *d* ab, erweicht den abgezogenen Theil der Glasröhre *A*, und giebt ihm durch Einblasen von Luft bei *B* die Form einer kleinen Kugel (s. Fig. 1, *b*). Man schneidet die Röhre bei β durch, und fährt auf diese Weise fort, sich eine beliebige Anzahl von Glaskugeln zu verfertigen. Die Feuchtigkeit des Mundes gelangt, der Länge der Glasröhre *a* halber, nie bis in die Glaskugeln. Es versteht sich von selbst, dass das Aufblasen des Stückes *A* recht gut unterlassen werden kann, wenn es weit genug ist. Der Hals der Glaskügelchen ist 1 bis $1\frac{1}{2}$ Zoll lang; der scharfe Rand der abgeschnittenen Spitze muss in einer Spiritusflamme glatt ge-

schmolzen werden; man ist sonst leicht in Gefahr, bei ihrer Füllung mit der Flüssigkeit, kleine Splitterchen davon abzustofsen.

Beim Einfüllen der Flüssigkeit erwärmt man die Kügelchen und taucht die offene Spitze in die Flüssigkeit hinein; nachdem beim Erkalten eine gewisse Quantität Flüssigkeit in den Bauch eingetreten ist, erwärmt man die Kugel aufs neue; der sich bildende Dampf treibt den größten Theil der Luft heraus, und nach dem Erkalten füllt sie sich bis zu $\frac{3}{4}$ damit an. Die Spitze wird nun zugeschmolzen.

Indem man das Gewicht der leeren Glaskügelchen von dem der gefüllten abzieht, erhält man das Gewicht der Flüssigkeit.

Ehe man sich mit dem Abwiegen der Flüssigkeit beschäftigt, hat man das Kupferoxyd stark rothglühend gemacht und das noch rothglühende Oxyd aus dem Tiegel heraus in die Glasröhre Fig. 2 gefüllt; sie wird nach dem Füllen mit einem trocknen Kork verschlossen, und man lässt es völlig kalt werden. Es ist nicht so bequem, den Tiegel unter einer Glocke mit concentrirter Schwefelsäure erkalten zu lassen. Die Röhre Fig. 2 ist so weit, dass die Verbrennungsröhre mit Leichtigkeit hineingesteckt werden kann. Man lässt zuerst, wie Fig. 3 zeigt, etwa 1 bis $1\frac{1}{2}$ Zoll von dem völlig trocknen Kupferoxyd hineinfallen, und beschäftigt sich nun damit, die Glaskügelchen auf dieselbe Weise mit Kupferoxyd zu schichten, in der Art also, dass das Kupferoxyd aus der Luft keine Feuchtigkeit anziehen kann. Die Glaskügelchen erhalten einen scharfen Feilstrich in der Mitte (s. Fig. 4 bei α); man fasst sie bei der Spitze, steckt sie in die Oeffnung der Verbrennungsröhre hinein, bricht die Spitze ab und lässt Kügelchen und Spitze in die Röhre hinabgleiten.

Mit zwei Kugeln, welche 4 — 500 Milligr. Flüssigkeit fassen, reicht man vollkommen aus; beide Kugeln sind durch eine Schicht Kupferoxyd von 2 — 3 Zoll Länge von einander getrennt. Wenn die Verbrennungsröhre 18 Zoll lang ist, so kommt auf die letzte Kugel eine Schicht Kupferoxyd von 11 — 12 Zoll Länge. Fig. 5 zeigt die Kügelchen, mit Kupferoxyd geschichtet.

Mitscherlich ist der einzige Chemiker, welcher die Glaskügelchen zugeschmolzen in die Verbrennungsröhre bringt; im Verlauf der Verbrennung erwärmt er den Ort, wo sie liegen, bis dass sie platzen. Bei Flüssigkeiten, welche wenig flüchtig sind, ist es überflüssig, die Kügelchen verschlossen zu lassen, und bei flüchtigen unpraktisch; bei den letzteren ist hierbei eine rasche Dampfbildung unvermeidlich, namentlich wenn das Springen nicht in Folge der Ausdehnung der Flüssigkeit, sondern in Folge der Elasticität ihres Dampfes geschieht. Es kann hierbei nicht vermieden werden, dass ein Theil des Dampfes unverbrannt über das Kupferoxyd hinweggeht.

Flüssigkeiten, welche einen hohen Siedpunkt haben und die sehr reich an Kohlenstoff sind, vertheilt man in 3 Kügelchen, ohne übrigens im Ganzen mehr als 5 — 600 Milligramm, an Gewicht zu nehmen; sie sind von einander durch eine Schicht Oxyd getrennt. Diese Vorsicht muss man bei ätherischen Oelen nicht unterlassen, weil das Kupferoxyd, womit die Kügelchen unmittelbar umgeben sind, selten hinreicht, um den Dampf derselben völlig zu verbrennen; indem es nämlich ganz reducirt wird, setzt sich auf das Metall zuweilen eine dünne Schicht Kohle ab; obgleich nun diese Kohle beim Durchstreichen der Luft nach der Ver-

brennung in Kohlensäure verwandelt wird, so thut man doch besser, sich nicht auf diese Rectification zu verlassen.

Bei wenig flüchtigen Flüssigkeiten kann man die Kügelchen vor der Verbrennung entleeren. Die gefüllte Verbrennungsröhre verbindet man, wie in Fig. 7 Taf. II., mit der Luftpumpe; indem man die Luft durch einen einfachen Zug verdünnt, dehnt sich das Luftbläschen aus, was in jedem Kügelchen enthalten ist, und treibt das Oel heraus, was von dem umgebenden Kupferoxyd eingesaugt wird.

Bei sehr flüchtigen Flüssigkeiten stellt man über den Ort, wo das erste Kügelchen liegt, einen zweiten Schirm, Fig. 5 *b*, um diesen Theil vor der Erwärmung zu schützen, während man den vorderen Theil der reinen Kupferoxydschicht zum Glühen bringt; es ist immer gut, diesen Theil nicht auf einmal, sondern nach und nach mit glühenden Kohlen zu umgeben, indem man bei *a* anfängt.

Unter die Spitze *c* (Fig. 5, Taf. III.) der Verbrennungsröhre müssen gleich von Anfang an einige glühende Kohlen gelegt werden, damit die Flüssigkeit nicht in die Spitze destillirt, aus welcher sie nur durch starkes Feuern wieder herausgebracht werden kann; sie kocht in diesem Falle stofsweise und in kleinen Explosionen, wodurch leicht unverbrannte Substanz mit den Gasen in Gestalt eines sichtbaren weissen Nebels überführt wird.

Nachdem der vordere Theil der Röhre, wo das reine Kupferoxyd liegt, glüht, nimmt man den Schirm *b* hinweg und nähert der Stelle, wo das erste Glaskügelchen liegt, von Zeit zu Zeit eine glühende Kohle; man verfährt im Uebrigen, wie bei der Verbrennung im Allgemeinen beschrieben wurde.

Feite Oele werden in der kleinen Glasröhre Fig. 6, *A* abgewogen; diese Röhre wird bei dem Abwiegen in den Fuß Fig. 6, *B* gestellt; er ist von weißem Blech.

Nachdem man auf den Boden der Verbrennungsröhre 2 Zoll hoch Kupferoxyd gebracht hat, lässt man das Röhrchen mit dem Oel, die Oeffnung nach oben, hineingleiten. Durch Neigen der Verbrennungsröhre lässt man das Oel ausfließen, man sucht es bis zu der Hälfte der Verbrennungsröhre auf ihre Wände zu vertheilen und füllt sie hiernach, wie S. 371 beschrieben, mit reinem Oxyd an. Bei weichen schmelzbaren Materien kann man ganz auf dieselbe Weise zu Werke gehen. Schmelzbare, aber in einem Mörser nicht mischbare Materien, wie Wachs etc., bringt man in ganzen abgewogenen Stücken in die reine Verbrennungsröhre, erhitzt sie, nachdem man die Röhre mit einem Korke fest verschlossen hat, darin gelinde bis zum Schmelzen, und vertheilt sie bis zu $\frac{5}{8}$ der ganzen Länge der Wände der Röhre, von dem verschlossenen Ende an gerechnet; nach dem Erkalten wird sie mit Kupferoxyd angefüllt. Man kann diese Art von Körpern auch in einem Gefäße wiegen, welches die Form eines kleinen Nachens hat (s. Fig. 7); es wird leicht durch Spalten mit einer Sprengkohle einer 3 Linien weiten Glasröhre angefertigt, welche an zwei Stellen weich gemacht und nach oben hin ausgezogen wird. Bei dieser Art von Körpern muss man die Verbrennungsröhre etwas weiter und länger wählen, als bei gewöhnlichen Verbrennungen.

Verbrennung sehr kohlenreicher oder chlorhaltiger
Substanzen.

Es giebt einige Materien, bei welchen eine genaue Bestimmung des Kohlenstoffs beinahe unmöglich ist, wenn man sich zur Verbrennung des Kupferoxyds bedient; dazu gehören die Steinkohlenarten, Indigo, Ulmin und alle Materien, welche diesen ähnlich sind. Bei Steinkohlen hört z. B. die Gasentwicklung zu Ende der Verbrennung nicht auf, sie wird wohl nach und nach langsamer, aber selbst eine Stunde nachher, wenn sehr starkes Feuer gegeben worden war, steigt die Kalilauge nicht zurück.

Die Ursache liegt unstreitig darin, dass die Verbrennung ungleich ist. Bei der ersten Einwirkung des Feuers entwickeln sich brennbare Gasarten, welche das Kupferoxyd in der Umgebung jedes einzelnen Stäubchens der Substanz reduciren, und es bleibt eine zu große Menge Kohle zurück, als dass diese durch Cementation verbrennen könnte. Der Verlust, den man auf diese Weise erleidet, beträgt 3 — 5 pCt. an Kohlenstoff.

Bei der Verbrennung chlorhaltiger Materien wird die Wasserstoffbestimmung ungenau, das sich bildende Kupferchlorür ist flüchtig, und es kann eine Ablagerung desselben in der Chlorcalciumröhre auf keine Weise vermieden werden.

Man muss sich zu diesen Verbrennungen des chromsauren Bleioxyds bedienen, von dem man, dem Volumen nach, etwas mehr wie halb so viel mit der Materie mischt, als man Kupferoxyd genommen haben würde; sonst ist das Verfahren ganz das nämliche.

Es ist bei dem chromsauren Bleioxyd zu Ende der Verbrennung nöthig, eine starke Hitze zu geben; hierbei entwickelt sich reines Sauerstoffgas, in welchem der Rest von Kohle vollkommen verbrennt. Es ist hierbei der hohen Temperatur wegen ferner unerlässlich, die Verbrennungsröhre mit einem dünnen Kupferblech zu umgeben; vermöge seiner Biegsamkeit lässt es sich leicht um die Röhre wickeln und mit einem Eisendraht, den man in Form eines Ringes um die Röhre biegt, kann man es an drei oder mehr Stellen in seiner Form erhalten.

Man erreicht bei Anwendung von Kupferoxyd seinen Zweck ebenfalls, obwohl nicht mit der nämlichen Bequemlichkeit, wenn man an das verschlossene Ende der Verbrennungsröhre eine Mischung legt von 1 Th. chloresaurer Kali's mit 8 Th. Kupferoxyd. Indem man zuletzt diesen Theil ins Glühen bringt, wird durch das sich entwickelnde Sauerstoffgas der Rest von Kohle verbrannt.

Bei chlorhaltigen Materien ist das chromsaure Bleioxyd ein kostbares und unentbehrliches Mittel zu ihrer Verbrennung; es bildet sich hierbei Chlorblei, welches in der Rothglühhitze nicht im Geringsten flüchtig ist.

Auf die Darstellung des Kupferoxyds und des chromsauren Bleioxyds, welche zur organischen Analyse verwendet werden, so wie auf die Wahl der Verbrennungsröhre, hat man einige Sorgfalt zu verwenden.

Kupferoxyd. Dieses Oxyd kann man sich aus schwefelsaurem Kupferoxyd und kohlensaurem Natron darstellen; die Auflösungen beider werden heiß mit einander gemischt; man lässt den bläulichen Niederschlag in der Flüssigkeit 8 — 14 Tage an einem warmen Orte stehen, nach welcher Zeit er seine gallertartige Beschaffenheit verliert, grün und

körnig kristallinisch wird; er lässt sich nun leicht auswaschen und trocknen; vor seiner Anwendung muss er stark geglüht und auf einen Gehalt von Schwefelsäure und Natron sorgfältig geprüft werden; er ist unbrauchbar, wenn er auch nur kleine Quantitäten davon enthält.

Das erhaltene reine Oxyd ist braunschwarz, äusserst locker und leicht und sehr hygroskopisch; organische Materien, damit gemengt, verbrennen mit grosser Leichtigkeit, aber zuweilen brennt das Gemenge in der Röhre, wenn ein Theil davon glühend gemacht wurde, von selbst fort, und die Analyse ist alsdann misslungen.

Es ist besser, sich des Kupferoxyds zu bedienen, was aus salpetersaurem Kupferoxyd erhalten wird; seine Bereitungsart ist einfacher, wohlfeiler, und man ist seiner Reinheit wegen nie in Ungewissheit. Zu seiner Darstellung macht man Kupferbleche rothglühend und wirft sie in kaltes Wasser; aller Schmutz und Unreinigkeiten springen mit dem gebildeten Oxyde ab, das blanke abgewaschene Blech löst man in reiner Salpetersäure auf, dampft die Auflösung in einer Porzellanschale bis zur Trockne ab, und glüht das trockne Salz in einem wohlbedeckten hessischen Tiegel; bei dem Glühen wird das Oxyd mit einem heissen Glasstabe mehrmals umgerührt, damit kein Theil des salpetersauren Salzes unzersetzt bleibt. Man muss zum Ausglühen Platintiegel vermeiden, indem sie nach und nach rau und stark angegriffen werden.

Das geglühte Oxyd wird in einem Mörser fein zerrieben und in einem verschließbaren Gefässe aufbewahrt; es ist dicht, schwer, kohlschwarz; seine hygroskopische Beschaffenheit hängt von der Temperatur ab, der es ausgesetzt war. Bei sehr starkem Glühen schrumpft das Oxyd zusammen, wird sehr hart und verliert beinahe alle hygroskopischen Eigenschaften; in kleine Stücke zerschlagen, dient es, nachdem das feine Pulver davon abgesondert, vortrefflich bei Analysen von Flüssigkeiten und schwer verbrennlichen, fetten, schmelzbaren Substanzen; man kann damit die Röhre vollkommen anfüllen, ohne sie aufzuklopfen, es bleiben in dem porösen Oxyde Zwischenräume genug, um den Gasen Durchgang zu lassen.

Zur Erreichung des nämlichen Zweckes benutzt Dumas das Oxyd, welches durch Calcination von Kupferdrehspänen dargestellt wurde; es behält die Form der Späne und leistet vollkommen denselben Dienst.

Das Kupferoxyd, welches zur Verbrennung gedient hatte, macht man wieder durch Befeuchtung mit reiner Salpetersäure und neues Ausglühen brauchbar. Enthält das Metall, was man aufgelöst hat, Löthung von Messing, so ist das Oxyd zur Stickstoffbestimmung nicht anwendbar, indem das salpetersaure Zink bei der gewöhnlichen Glühhitze unvollkommen, aber mit Leichtigkeit, zerlegt wird, wenn es mit organischer Materie gemischt ist.

Hat man Verbindungen organischer Materien mit alkalischen Basen verbrannt, so muss das Oxyd nach der Verbrennung mit kalter verdünnter Salpetersäure digerirt, sodann mit Wasser ausgekocht und wohl ausgewaschen werden.

Hat man eine Chlorverbindung verbrannt, so muss es wieder ganz in Salpetersäure aufgelöst, und das Chlor durch salpetersaures Silber ausgefällt werden; das überschüssige Silberoxyd wird beim Glühen reducirt und schadet nichts.

Chromsaures Bleioxyd. Durch Fällung von einem löslichen Bleisalz mit saurem chromsauren Kali und durch sorgfältiges Auswaschen

erhält man diesen Körper vollkommen rein; in der Form, wie man es nach dem Trocknen erhält, ist es aber zur Analyse nicht tauglich; es muss bei starker Rothglühhitze bis zum Weichwerden oder Schmelzen erhitzt, und nachher auf feinste pulverisirt werden. Bei dem Glühen verwandelt sich seine schöne gelbe Farbe in eine schmutzig braunrothe, welche es auch nach dem Erkalten behält.

Man kann zu jeder Art von Verbrennung sich dieses Körpers eben so gut bedienen, wie des reinen Kupferoxyds; die Verbrennung geht leicht und schon bei niederer Temperatur von statten; sie ist stets vollkommen, denn die Gase nach der Verbrennung sind immer ganz geschmacklos. Bei gleichem Gewichte enthält es nicht so viel Sauerstoff, als das Kupferoxyd, allein bei gleichen Volumen enthält es um die Hälfte mehr, indem sein specifisches Gewicht über das Doppelte hinaus größer ist, als das des Kupferoxyds.

Es ist sehr wahrscheinlich, dass das chromsaure Bleioxyd in vielen Fällen dem Kupferoxyd vorgezogen werden wird, wenn es sich um eine genaue Bestimmung des Wasserstoffs handelt; es ist nicht im geringsten hygroskopisch, und die geringe Spur von Feuchtigkeit, welche die Materie bei dem Zusammenmischen anzieht, kann der Mischung viel leichter wieder entzogen werden.

Verbrennungsröhren. Auf die Wahl des Glases, welches zu den Verbrennungsröhren dient, hat man vorzügliche Aufmerksamkeit zu richten; das bleifreie böhmische Kali-Glas ist das beste, die Röhren springen nie, selbst nicht beim raschen Umgeben mit glühenden Kohlen; es ist äußerst schwerflüssig und, wenn es weich geworden, in hohem Grade zähflüssig; das deutsche grüne Bouteillenglas springt leicht im Feuer, ist schwer schmelzbar, aber, wenn es weich geworden, sehr dünnflüssig; die weichen Stellen werden durch einen kleinen Druck aufgeblasen, und diese Stellen bekommen sogleich Löcher. Das französische weiße und grüne Bouteillenglas ist zu verwerfen; das französische grüne Glas kann in einer böhmischen Glasröhre, ohne dass diese ihre Form verliert, bis zum Zusammenfallen geschmolzen werden.

Nachdem in dem Vorhergehenden alle Vorsichtsmafsregeln und Handgriffe beschrieben worden sind, welche das Gelingen einer untadelhaften organischen Analyse sichern, sind nun noch der Apparat und das Verfahren zu beschreiben, welche zur Bestimmung des Kohlenstoffs aus dem Volum der gebildeten Kohlensäure angewendet werden; es ist ferner der Grad der Genauigkeit zu berühren, welchen man in der Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs erreichen kann.

Kohlenstoff. Die Bestimmung des Kohlenstoffs mit Hülfe des beschriebenen Apparates kann ungenau werden durch mehrere Fehlerquellen. Die erste und beachtungswertheste ist die unvollkommene Verbrennung; sie lässt sich bei einer zweiten Analyse vermeiden durch Verlängerung der Verbrennungsröhre und Vermehrung des Kupferoxyds; eine Folge der letzteren ist eine größere Vertheilung und eine langsamere Verbrennung, auf welche hierbei das meiste ankommt.

Eine zweite Unsicherheit liegt, wie schon erwähnt, darin, dass die nach der Verbrennung durch die Kalilauge streichende Luft eine gewisse Portion Wasser aus dem Kaliapparate mitnimmt, wodurch sein Gewicht vermindert wird. Man wird aber leicht bemerken, dass der Verlust an Wasser, welchen der Kaliapparat erleidet, zum Theil ersetzt wird durch den Kohlensäuregehalt der atmosphärischen Luft, dass

die Gewichtsabnahme desselben also je nach diesem Gehalte wechselt.

Hierüber hat man sich durch directe Versuche befriedigende Aufklärungen verschafft. Wenn die Verbrennungsröhre mit glühenden Kohlen bedeckt und die Spitze Taf. II., Fig. 21 (ohne die Röhre *h*) offen und ebenfalls mit glühenden Kohlen umgeben ist, so nimmt der Kaliapparat, wenn man 2000 C.C. Luft hindurchstreichen lässt, am Gewichte nicht allein nicht ab, sondern er nimmt um $18\frac{1}{2}$ Milligr. zu.

Um die Menge des durch den Luftstrom entführten Wassers zu bestimmen, verband man diesen Apparat mit einem vollkommen gleichen, mit concentrirter Schwefelsäure gefüllten; es ist klar, dass das Wasser, welches die durch die Kalilauge gehende Luft zum Verdampfen brachte, durch die Schwefelsäure condensirt und bestimmbar wurde. Das Gewicht des mit Schwefelsäure gefüllten und mit dem Kaliapparate bei *p*, Taf. II., Fig. 18., verbundenen Absorptionsgefäßes hatte sich um 14 Milligr. vermehrt. Die Kalilauge hatte mithin $32\frac{1}{2}$ Milligr. Kohlensäure aus der Luft aufgenommen und 14 Milligr. Wasser abgegeben; anstatt eines Verlustes hat man einen Ueberschuss an Kohlenstoff erhalten.

Wenn man nach der Verbrennung auf die mit glühenden Kohlen umgebene offene Spitze eine Röhre Fig. 21 *h* aufsetzte, welche 12 — 15 Zoll lang ist und bei der nämlichen Disposition der Apparate 2000 C.C. Luft durch den Apparat hindurchgehen liefs, so nahm das Absorptionsgefäß mit Schwefelsäure wieder um 13,6 Milligr. zu, und das Gewicht des Kaliapparates nahm um 5 Milligr. ab. Es ist klar, dass bei dieser Einrichtung der Fehler, welcher in der Kohlenstoffverbindung aus dem Wasserverlust entsteht, vollkommen durch die aus der Luft aufgenommene Kohlensäure compensirt wird. Beim Hindurchleiten von 200 Kubikcentimetern Kohlensäure beträgt der Verlust $\frac{1}{2}$ Milligr.; in Kohlenstoff macht dies nur aus 0,000138 Grm., welche sich auf 4 — 800 Milligr. Substanz vertheilen.

Diejenigen, welche zu Ende der Verbrennung die Spitze der Verbrennungsröhre mit einer Röhre mit Kalihydrat verbinden, um die durchstreichende Luft von ihrem Kohlensäuregehalt zu befreien, müssen mithin für je 100 C.C. Luft, welche sie durch den Kaliapparat streichen lassen, im Durchschnitt dem Gewichte desselben 1,3 Milligrm. hinzurechnen. Nach den eben angeführten Erfahrungen ist es aber nicht der Mühe werth, diese Correction zu machen; es ist unter allen Umständen sicherer, das beschriebene Verfahren zu befolgen.

Ist die Quantität der aufgefangenen Kohlensäure sehr groß, und folgen sich die Blasen schnell auf einander, so erwärmt sich die Kalilauge und der Verlust durch das entführte Wasser nimmt zu. Man hat bei dem Wiegen der Apparate zu beachten, dass von dem erwärmten Apparate weniger Wasser an der Oberfläche condensirt wird, als von dem kalten vor der Verbrennung; dieser Unterschied beträgt 3 — 4 Milligrm.; zuweilen steigt er, wenn die Luft sehr feucht ist, bis auf 6 Milligrm.

Die Vergleichung der Analysen einiger Körper mit hohem Atomgewicht wird die genaueste Idee von der Vollkommenheit der Kohlenstoffbestimmung in dem angegebenen Apparate geben.

Man weiß mit genügender Sicherheit, dass das Atomgewicht des amygdalinsapren Baryts 6738,829 beträgt; nach dem Mittel dreier Kohlenstoffbestimmungen geben 100 Th. dieses Salzes 163,8, 163,5 und 163,3 pCt. Kohlensäure. Der Theorie nach würden 100 Th. amygdal-

linsaurer Baryt 163,7 Kohlensäure liefern müssen. Der Verlust ist mithin 0,002 Kohlensäure oder 0,00055 Kohlenstoff. Es giebt keine Art von Analyse, in welcher eine grössere Genauigkeit erreicht werden kann.

Es ist hier der Ort, einige Reflexionen über das wahre Atomgewicht des Kohlenstoffs niederzulegen. Die ersten Bestimmungen desselben von Berzelius geben dafür die Zahl 75,33, die letzteren hingegen 76,437; ich betrachte das letztere als das wahre Atomgewicht, bestimmt mit bewundernswürdiger Genauigkeit; die Erfahrung eines jeden Tages bestätigt seine Richtigkeit, und die folgende Betrachtung wird einem jeden Chemiker die nämliche Ueberzeugung beibringen.

Das Mittel von 5 Analysen des Stearins giebt für 100 Theile dieses Körpers 76,084 pCt. Kohlenstoff, die drei höchsten Resultate gaben 76,306 pCt.

Aus den Zersetzungsproducten dieses Körpers weifs man mit Gewissheit, dass er 146 At. Kohlenstoff enthält, nach welchen sich, die Atomzahl des Kohlenstoffs zu 76,437 genommen, 76,21 pCt. Kohlenstoff berechnen. Wäre die Zahl des Kohlenstoffs, nach Thomson, genau 75, oder 75,33, wie die erste Bestimmung von Berzelius, so hätte die Analyse nicht über 75,85 und 75,98 pCt. Kohlenstoff liefern dürfen. Der Unterschied von 0,36 pCt. Kohlenstoff entspricht in der Formel einem ganzen Atom Kohlenstoff weniger; aber bei der Annahme von 145 At. Kohlenstoff verschwindet alle Uebereinstimmung mit den Zersetzungsproducten des Stearins, nämlich mit der Talgsäure und dem Glycerin, und es müsste daraus geschlossen werden, dass entweder die Analyse beider oder von einem dieser Körper unrichtig ist: eine Voraussetzung, die aller Begründung entbehrt.

Bei der Verbrennung von Körpern, welche Schwefel enthalten, wie xanthonsaure Salze, Sulfoinapisin etc., fällt das Gewicht des Kohlenstoffs häufig zu hoch aus; dies rührt von schwefliger Säure her, welche stets erzeugt wird, wenn man versäumt, die Mischung des Kupferoxyds mit der Substanz so innig als möglich zu machen; sie wird von der Kalilauge absorbirt und vermehrt das Gewicht derselben. Wenn man glaubt, dass dieser Fehler eintreten kann, so bringt man zwischen der Chlorcalciumröhre und dem Kaliapparate eine mit Bleisuperoxyd gefüllte Röhre an. Eine concentrirte Auflösung von Chlorcalcium in Wasser, so wie sie sich in der Chlorcalciumröhre bildet, absorbirt diese Säure nicht, namentlich nicht, wenn man die Röhre so lange liegen lässt, bis dass alle Flüssigkeit darin fest geworden, d. h. bis dass das wasserhaltige Chlorcalcium kristallisirt ist. Die schweflige Säure, welche durch die Chlorcalciumröhre unabsorbirt gegangen ist, wird in der Röhre mit Bleisuperoxyd zurückgehalten. Man darf letztere nicht zwischen der Verbrennungsröhre und der Chlorcalciumröhre anbringen, wenn man nicht das gebildete Wasser verloren geben will.

Wasserstoff. Der einzige Fehler, mit welchem die beschriebene Methode hinsichtlich der Bestimmung des Wasserstoffs behaftet ist, rührt von dem Wassergehalt der Luft her, welche man nach der Verbrennung durch den Apparat streichen lässt in der Absicht, um die Kohlensäure hinauszutreiben. Zahllose Erfahrungen haben bewiesen, dass die Quantität des Wassers, welche von dem Chlorcalcium aus der Luft aufgenommen wird, für 200 Kubikcentimeter Luft nie über 5 oder 6 Milligramm beträgt; dies macht mithin 0,55 bis 0,66 Milligramm Wasserstoff aus. Dieser Ueberschuss vertheilt sich nun auf 3 bis 500 Milligramm. Substanz,

er ist gleich groß für eine Substanz, welche viel oder wenig Wasserstoff enthält. Ist die verbrannte Materie reich an Wasserstoff, und ist ihr Atomgewicht klein, so wird in dem nämlichen Verhältniss dieser Fehler kleiner, als 1 Atomgewicht Wasserstoff; in diesem Falle ist man über die Anzahl der Atome des Wasserstoffs nicht in Ungewissheit. Ein Beispiel wird dies deutlich machen: 100 Theile Essiggeist liefern im Mittel 94,23 Wasser, nach der Theorie sollte man 92,45 Wasser erhalten; die Analyse gab also 1,8 Wasser oder 0,2 pCt. Wasserstoff im Ueberschuss. Das Atomgewicht des Essiggeistes ist nun 366,750; wenn man diese Quantität verbrannt hätte, so würde man im Ganzen 0,7335 Wasserstoff zu viel erhalten haben; da nun das Atom Wasserstoff 6,23978 wiegt, so sieht man, dass der Fehler weit unter einem Atom beträgt, und dass er mithin vernachlässigt werden muss, um so mehr, indem man die Ursache des Fehlers und die Grenzen, in welche er eingeschlossen ist, kennt.

Bei Körpern, welche ein sehr großes Atomgewicht besitzen und welche reich an Wasserstoff sind, ist dieser Fehler aber nicht zu vernachlässigen; man muss jederzeit bei der Berechnung von dem erhaltenen Wasser 5 bis 6 Milligrm. Wasser abziehen, oder, wenn man dies nicht für zulässig erachtet, so muss man die Spitze der Verbrennungsröhre sogleich abbrechen, ehe die Kalilauge in die Kugel zurücksteigt; man muss die Kohlen um die Spitze entfernen, und nach der Abkühlung derselben sie mit einer Chlorcalciumröhre oder mit einem Kaliapparate, welcher mit Schwefelsäure angefüllt ist, mittelst einer Kautschuckröhre oder eines Korkes in Verbindung bringen.

Ein Beispiel wird die Nothwendigkeit dieser Correction einleuchtend machen: 0,3054 Grm. Stearin lieferten ohne Correction und ohne Anwendung der in dem Vorhergehenden angegebenen Entfernungsmittel des hygroskopischen Wassers, bei der Verbrennung 0,343 Grm. Wasser, 100 Theile mithin 112,31; der theoretischen Zusammensetzung nach sollte man nur 109,63 Wasser erhalten, man hat also 1,68 pCt. Wasser oder 0,185 pCt. Wasserstoff zu viel. Dieser geringe Ueberschuss macht, auf das Atomgewicht dieses Körpers berechnet, über 3 Atome Wasserstoff aus. Zieht man nun von vorn hierin von den 0,343 des erhaltenen Wassers 6 Milligrm. ab, für das hygrometrische Wasser, so bleiben für 100 Th. Stearin 110,35 Wasser, man hat mithin nur einen Ueberschuss von 0,72 Wasser oder 0,08 pCt. Wasserstoff, was, auf das Atomgewicht berechnet, weniger als 1 Atom Wasserstoff beträgt.

Wenn man nach der eben beschriebenen Methode verfährt, hat man also unter allen Umständen einen Ueberschuss von Wasserstoff in der Analyse zu erwarten, welcher 0,14 bis 0,2 pCt. Wasserstoff beträgt; man hat also nur dann die Bestimmung des Wasserstoffs für genau zu halten, wenn dieser Ueberschuss nicht größer ist, als 0,2 pCt.; man hat allen Grund, misstrauisch gegen diese Bestimmung zu seyn, wenn die Analyse genau die theoretische Menge Wasserstoff giebt, und die aufgefundenen Formel für die Zusammensetzung ist falsch, wenn das Resultat des Versuches bei wiederholter Analyse constant weniger beträgt, als das Resultat der Berechnung. Bei der Angabe der Resultate der Analyse darf man den Ueberschuss an hygrometrischem Wasser nicht abziehen, indem gerade die Größe desselben einen schätzbaren Anhaltspunkt für die Beurtheilung der Wasserstoffbestimmung abgiebt.

Berzelius zieht die Verbindungsweise der Verbrennungsröhre mit der Chlorcalciumröhre, welche Fig. 10 Taf. II. abgebildet ist, der Anwendung eines trocknen Korkstöpsels vor, gewiss nur deshalb, weil er die letztere nie einer Prüfung unterworfen hat. Es ist aber in der That ein Kunststück, damit eine gute Analyse zu machen, und man hat die Vollendung desselben immer als ein glückliches Ereigniss zu betrachten. Die ausgezogene Spitze ist nämlich sehr dünn und sehr zerbrechlich, die unbedeutendste Erschütterung des Apparates macht, dass sie abbricht, und dass man Zeit und Mühe verloren geben muss.

Wenn die Spitze der Verbrennungsröhre nicht tief in die Kugel der Chlorcalciumröhre hineinreicht, so ist es häufig der Fall, dass sich ein Tropfen Wasser zwischen den Wänden beider Röhren hinaufzieht, und man findet bei dem Abbinden das Kautschuckröhrchen inwendig nass, was natürlich eine Verwerfung der Wasserstoffbestimmung zur Folge hat.

Das Abschneiden der Spitze, das Hinwegnehmen der Kautschuckröhre, ohne die Spitze aus der Chlorcalciumröhre herauszuziehen, Glühen der Spitze etc., alles dieses sind ausführbare Operationen, aber sie sind von der Art, dass man Unfällen ausgesetzt ist.

Der Grund, warum Berzelius und die Anhänger dieser Verbindungsmethode einen so unnöthigen Aufwand von Mühe und Geschicklichkeit in Anspruch nehmen, ist nun angeblich die hygroskopische Eigenschaft des Korkes, welcher, so behauptet man, das aus der Luft aufgenommene Wasser bei dem Erhitzen in der Verbrennungsröhre abgibt. Es ist keine Frage, dass wir uns entschließen müssten, dieser Verbindungsröhre den Vorzug vor der einfacheren zu geben, wenn der Vorwurf der Ungenauigkeit, welchen man der letzteren macht, nur entfernt begründet wäre; allein besondere Versuche, die mit aller Sorgfalt angestellt wurden, Versuche, die ein Jeder, dem es darum zu thun ist, sich über diesen Punkt Gewissheit zu verschaffen, leicht wiederholen kann, haben bewiesen, dass, wenn der Kork in einem heißen Platintiegel getrocknet und sodann mit trocknen Fingern in die Verbrennungsröhre eingepasst wird, dass dieser Kork beim Erhitzen der Verbrennungsröhre, während man trockne Luft durch den ganzen Apparat sehr langsam streichen lässt, kein Wasser abgibt; denn das Gewicht der Chlorcalciumröhre ändert sich nicht um 1 Milligramm. Die Erfahrung eines jeden Tages beweist, dass die Wasserstoffbestimmungen, nach der Verbindungsmethode von Berzelius angestellt, nicht im Entferntesten genauer sind; man kann sogar in den meisten Fällen behaupten, dass sie weniger scharfe Resultate giebt.

Es giebt wohl schwerlich eine hygroskopischere Substanz, als Kautschuck; ein kleines Röhrchen, bei 100° getrocknet, nimmt an der Luft in wenigen Augenblicken um 15 — 20 Milligramm. zu, und ein stark gespanntes Stück dieses Körpers lässt sich als das empfindlichste Hygrometer gebrauchen, wenn man das Fischbein in dem gewöhnlichen Instrumente damit vertauscht.

Wir sind, und dies muss ganz besonders hier hervorgehoben werden, gegen die Verbindungsmethode von Berzelius, weil nach derselben die organische Analyse in den meisten Händen die Genauigkeit und Zuverlässigkeit verliert, die man ihr nach der beschriebenen Methode geben kann, und weil sie den Arbeiten mit dem Apparate die Einfachheit

nimmt, und ihn nur einer verhältnissmässig kleineren Anzahl von Experimentatoren zugänglich macht.

Die Wasserstoffbestimmung wird ungenau, wenn man eine Chlorverbindung verbrennt und sich hierbei zur Verbrennung des Kupferoxyds bedient; das sich bildende Kupferchlorür verflüchtigt sich mit der Kohlensäure und den Wasserdämpfen, setzt sich in der Chlorcalciumröhre ab und vermehrt das Gewicht derselben. Je langsamer die Verbrennung vorgenommen wird, desto geringer ist der entstandene Fehler, ganz darf er aber niemals vernachlässigt werden. Im Ganzen vermehrt sich das Gewicht des Chlorcalciums um 10 bis 15 Milligrm. Durch Auflösung des Chlorcalciums, Ausfällen des Kupfers mit Schwefelwasserstoff etc. und Bestimmung desselben kann man diesen Fehler controliren. Ganz besonders muss man bei dieser Art von Körpern auf die Mäsigung des Luftstromes nach der Beendigung der Verbrennung bedacht seyn; wenn die durch den Kaliapparat durchgehenden Luftblasen einigermassen schnell einander folgen, so sieht man das Kupferchlorür in weissen Dämpfen selbst durch die Kalilauge hindurchgehen, und man empfindet im Munde den ekelhaften metallischen Geschmack der Kupfersalze. Bei Anwendung von chromsauren Bleioxyd kann dieser Fehler völlig vermieden werden.

Die Chlorcalciumröhren müssen, wenn man sie nicht verlieren will, sogleich nach dem Gebrauche entleert werden; geschieht dies nicht, so kristallisirt die concentrirte Auflösung des Chlorcalciums in dem Wasser, was sich bei der Verbrennung gebildet hat, und die Kugel der Röhre wird dadurch gesprengt.

Bestimmung des Stickstoffs. Bei Analysen stickstoffhaltiger Körper wird der Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt, wie in dem Vorhergehenden beschrieben worden, ausgemittelt, und die Bestimmung des Stickstoffs ist alsdann der Gegenstand eines besonderen Versuches, in welchem auf die anderen Bestandtheile keine Rücksicht genommen wird. Ob eine Materie Stickstoff enthält oder nicht, sieht man sogleich und unzweifelhaft bei der Bestimmung ihres Kohlenstoffs, denn in diesem Falle gehen durch den Kaliapparat, während des ganzen Verlaufs der Verbrennung, fortwährend Gasblasen hindurch. Wenn sie, namentlich gegen das Ende der Verbrennung, grösser sind, als der Kopf einer gewöhnlichen Stecknadel, so ist man sicher, es mit einer stickstoffhaltigen Substanz zu thun zu haben. Im Besonderen kann man sich über einen Stickstoffgehalt Ueberzeugung verschaffen, wenn man etwas der Materie in einer Probirröhre mit 4 — 10 mal ihres Gewichtes Kalihydrat schmilzt; die stickstoffhaltigen Körper werden hierdurch ohne Schwärzung zerlegt, und ihr ganzer Stickstoffgehalt entwickelt sich als Ammoniak, was man unter allen Umständen deutlich riecht. Muss man Curcuma oder andere Reagentien anwenden, um den Stickstoffgehalt nachzuweisen, d. h. riecht man nicht deutlich das Ammoniak, so ist der Stickstoffgehalt zweifelhaft.

Bei der Verbrennung der meisten stickstoffhaltigen Körper entwickelt sich der Stickstoff als Gas in reinem Zustande, gemengt mit der gebildeten Kohlensäure und dem Wasser; bei Verbrennungen anderer bildet sich Stickstoffoxydgas. Die Entstehung desselben macht die Stickstoffbestimmung schwierig; sie macht sie ungenau, wenn man nicht die äusserste Sorgfalt auf seine Zurückführung in Stickgas richtet.

Das Stickgas wird nämlich unter allen Umständen dem Volum

nach bestimmt; da nun dieser Körper bei seinem Uebergange in Stickoxydgas sein Volum verdoppelt, so ist man hierdurch einem Fehler in der Stickstoffbestimmung ausgesetzt, wodurch derselbe vergrößert wird. Diesem Fehler wird vorgebeugt, wenn man die Verbrennungsröhre um 3 — 4 Zoll länger nimmt, als bei der Kohlenstoffbestimmung, und auf das reine Kupferoxyd eine Lage Kupferdrehspäne bringt, welche man an der Luft bis zum Schwarzwerden geglüht, und deren Oberfläche, welche oxydirt worden, nachher vermittelst Wasserstoffgases wieder vollkommen reducirt hat. Man kann auch außerdem die zu verbrennende Substanz mit Kupferoxyd mischen, welches zu einigen Verbrennungen schon gedient hat, und das mithin eine beträchtliche Menge metallisches Kupfer enthält.

Als Regel bei den Stickstoffbestimmungen hat man Folgendes zu beachten: Je inniger und sorgfältiger die Mischung mit Kupferoxyd gemacht ist, und je langsamer die Verbrennung vorgenommen wird, desto sicherer ist man vor einer Einmischung von Stickoxydgas. Um nur einen Maßstab zu geben, wie man zu verfahren hat, soll hier bemerkt werden, dass die Verbrennung einer stickstoffhaltigen Substanz doppelt so viel Zeit in Anspruch nimmt, als die Verbrennung einer stickstofffreien erfordert.

Die Verfahrensweisen, welche man in der Stickstoffbestimmung zu befolgen hat, sind verschieden und mehr oder weniger einfach, je nach der Quantität des Stickstoffs, welcher in der Substanz enthalten ist.

Jeder Stickstoffbestimmung muss die qualitative Analyse des Gasgemenges vorhergehen, welches sich bei der Verbrennung der Substanz entwickelt; die Kenntniss des relativen Volumverhältnisses des Stickstoffs und der Kohlensäure reicht in den meisten Fällen hin, um den Stickstoffgehalt darnach zu berechnen, und die Anwendung eines besonderen Verfahrens ist in diesem Falle völlig überflüssig. Der Apparat, welcher dazu dient, ist höchst einfach, die ganze Operation dauert, mit allen Vorbereitungen, etwa zwei Stunden, und was man dadurch erfährt, bestimmt die Wahl eines anderen Verfahrens, oder macht alle folgenden Operationen unnöthig.

Die Substanz wird gewogen oder nicht gewogen, dies ist gleichgültig, jedenfalls wird sie mit 40 bis 50 mal mehr Kupferoxyd gemischt, als nöthig ist, um sie vollkommen zu verbrennen. Man bringt die Mischung in die Verbrennungsröhre Fig. 8, *A* (Taf. III.), deren halbe Länge sie einnimmt; von den beiden übrigbleibenden Vierteln der Röhrenlänge wird das eine mit Kupferoxyd von α bis β , das andere mit Kupferdrehspänen bis an die Oeffnung angefüllt; sie wird mit der Gasentwicklungsröhre *B* verbunden in den Ofen gelegt; diese Gasentwicklungsröhre kann man durch eine Kautschuckröhre *C* beweglich machen, ihre Oeffnung reicht in eine Quecksilberwanne, sie ist kaum mit Quecksilber bedeckt. Man setzt bei α den Schirm *m* auf, und bringt sodann das metallische Kupfer und das Kupferoxyd in lebhaftes Glühen; die Oeffnungen in dem Roste unter Beiden sind offen, so dass diese Theile der Röhre der stärksten Hitze ausgesetzt sind; hat man zu den Verbrennungsröhren nicht böhmisches Glas genommen, so muss der vordere Theil der Röhre mit einem Kupferblech umgeben und dieses mit Kupferdraht festgebunden werden; wenn dies nicht geschieht, wird dieser Theil der weichen Röhre durch den Druck, den das Gas durch die Quecksilbersäule erleidet, aufgeblasen, und die Röhre bekommt ein Loch.

Sobald Kupferoxyd und Kupferspäne rothglühend sind, setzt man den zweiten Schirm *n* in der Art auf, dass eine Länge von einem Zoll der Verbrennungsröhre, von dem verschlossenen Ende an gerechnet, hervorraget; man umgiebt diesen Theil der Röhre mit glühenden Kohlen. Die Verbrennung der Substanz geht an diesem Theile also zuerst vor sich; die Gase, welche entwickelt werden, treiben die atmosphärische Luft aus dem Apparate heraus; nach der Hand ist der ganze Apparat lediglich mit den Producten der Verbrennung angefüllt. Man fährt nun mit der Verbrennung von vorn nach hinten fort, indem man wie gewöhnlich verfährt. Der Schirm *m* wird um $\frac{1}{2}$ Zoll nach dem verschlossenen Ende zu gerückt, dieser Theil mit glühenden Kohlen umgeben etc. Das Gas, was sich von da an entwickelt, wird in graduirten Röhren aufgefangen. Diese Röhren haben einen halben Zoll im Durchmesser; sie müssen etwa 12 — bis 15 Zoll lang, und ihre Theilung muss übereinstimmen und genau seyn; es ist hierbei gleichgültig, ob die Röhren in Theile von Kubikzollen oder in Kubikcentimeter getheilt sind, oder ob die Theilung ganz willkürlich ist.

Nachdem die erste Röhre mit Gas zu $\frac{5}{4}$ angefüllt ist, zieht man sie aus dem Quecksilber heraus, und lässt dieses ausfließen; indem sein Platz von atmosphärischer Luft eingenommen wird, die sich nach einigen Secunden mit dem aufgefangenen Gase mischt, erhält man ein vortreffliches Mittel, um die Reinheit des Gases zu beurtheilen. Enthält es nur $\frac{1}{1000}$ seines Volums Stickstoffoxydgas, so entstehen die bekannten röthlichen oder rothen Nebel, welche, wenn nur wenig vorhanden ist, eine gelbe Färbung des Gases bewirken, wenn man durch die ganze Luftsäule der Länge nach hindurchsieht, d. h. wenn man die Röhre in eine horizontale Lage mit dem Auge bringt. Zuweilen entsteht gleich im Anfang Stickstoffoxydgas, und gegen die Mitte der Verbrennung hin keines mehr, weil die Oberfläche des Kupferoxyds bei α reducirt wird, und dieses die desoxydirende Wirkung der Kupferdrehspäne unterstützt. Man darf nicht vernachlässigen, die eben angegebene Prüfung des Gases zu Anfang, in der Mitte und gegen das Ende der Verbrennung hin zu wiederholen. Ist während der ganzen Dauer der Verbrennung die Bildung des Stickstoffoxydes bemerklich, so ist entweder die Mischung der Substanz mit Kupferoxyd nicht innig genug gemacht gewesen, oder die Verbrennung ist zu schnell vor sich gegangen, oder man muss die Länge der Lage von Kupferdrehspänen vermehren. Es ist nicht der Mühe werth, einen solchen Versuch zu Ende zu führen; er lehrt nichts, begründet falsche Vorstellungen über die Zusammensetzung der Substanz, und lässt nur Zweifel über die Richtigkeit einer folgenden besseren Analyse.

Man hat im Ganzen 6 — 8 Röhren mit Gas gefüllt, deren Gesamtvolum etwa 3 — 600 Kubikcentimeter beträgt. Man hat nun das relative Volumverhältniss des Stickstoffs und der Kohlensäure zu bestimmen. Man bringt die Röhren, eine nach der anderen, in den Cylinder mit Quecksilber (Fig. 9), welcher nach oben hin sich erweitert, stellt das Quecksilber in der Röhre mit dem äußern ins Niveau, und notirt sich das Volumen des Gases.

Vermittelst der Pipette Fig. 10, welche mit Kalilauge gefüllt und bei α mit Quecksilber gesperrt ist, wird nun in die graduirte Röhre einige Linien hoch von der Lauge eingebracht; gewöhnlich geschieht dies, indem man mit dem geschlossenen Munde bei β einen

schwachen Luftdruck hervorbringt, nicht stärker, als nöthig ist, um die Kalilauge hineinsteigen zu machen. Wenn die gekrümmte Spitze der Pipette etwa $1\frac{1}{2}$ Zoll lang ist und über das Quecksilber in dem Innern der Röhre hervorsteht, so hat man nur die graduirte Röhre etwas aus dem Quecksilber in die Höhe zu heben, um die Kalilauge von selbst durch den äußeren Luftdruck in die Röhre steigen zu machen. Durch vorsichtige Bewegung der graduirten Röhre auf und nieder wird alle vorhandene Kohlensäure schnell absorbirt, und es bleibt nichts als Stickgas zurück. Der untere Theil der graduirten Röhren wird hierbei leicht abgestoßen und die Röhren zerbrochen; man vermeidet dies gänzlich, wenn der untere Rand der Oeffnung derselben fest an die Wand des Cylinders angedrückt wird. Das Quecksilber wird inwendig und auswendig ins Niveau gebracht und das Volum des Gases notirt.

Das Volum des Gasgemenges betrage in den 6 Röhren 620, nach der Behandlung mit Kalilauge seyen zurückgeblieben im Ganzen 124, es sind mithin verschwunden 496 Kohlensäure; das Volum des Stickstoffs verhält sich mithin zu den Volumen der Kohlensäure, wie $124 : 496 = 1 : 4$.

Man kann nun auf verschiedene Weise verfahren, um den Stickstoffgehalt der Materie nach dem ausgemittelten Volumverhältnisse zu berechnen, vorausgesetzt, die Quantität der Kohlensäure, welche ein gewisses Gewicht der Materie liefert, sey bekannt. Entweder verwandelt man die erhaltene Kohlensäure in Volum, und dividirt dieses durch die erhaltene Verhältnisszahl; das Product drückt die entsprechende Menge Stickgas im Volum aus. Z. B. 0,100 Grm. Caffein liefern bei der Verbrennung dem Gewicht nach 0,180 Grm. Kohlensäure. Das Gasgemenge, welches dieser Körper bei der Verbrennung liefert, enthält Stickstoff und Kohlensäure im Volumverhältniss wie $1 : 4$. 1000 Kubikcentimeter Kohlensäure wiegen nun 1,97978 Grm., 0,180 Grm. Kohlensäure entsprechen mithin 91,85 Kubikcentimeter; dividirt man nun diese Zahl durch 4, so erhält man 22,85 Kubikcentimeter, welche sich zu 91,85, wie $1 : 4$ verhalten. Diese 22,85 Kubikcentimeter berechnet man als Stickstoff; man weiß, dass 1000 Kubikcentimeter 1,26 Grm. wiegen; danach enthalten 100 Th. Caffein 28,834 Stickstoff und 49,796 Kohlenstoff.

Dieser weitläufigen Berechnung kann man sich überheben, wenn man sich erinnert, dass 1 Volum Kohlensäure einem Atom Kohlenstoff, und 1 Volum Stickgas zwei Atomen Stickstoff entspricht. Da die Menge des Kohlenstoffs und das Volumverhältniss der Verbrennungsproducte bekannt sind, berechnet man den Stickstoff aus den Atomgewichten.

Nach der Kohlenstoffbestimmung enthält das Caffein 49,796 pCt. Kohlenstoff; Stickstoffgas und Kohlensäure lieferte dieser Körper im Volumverhältniss wie $1 : 4$, er enthält mithin 2 At. Stickstoff auf 4 At. Kohlenstoff.

49,796 verhält sich nun zu x , wie $4 \times 76,437$ (das Atomgewicht des Kohlenstoffs) zu $2 \times 88,518$ (das Atomgewicht des Stickstoffs).
 $49,796 : x = 305,748 : 177,036$, woraus

$$x = \frac{49,796 \times 177,036}{305,748} = 28,834 \text{ pCt. Stickstoff.}$$

Die beschriebene qualitative Bestimmung gewährt eine vollkommene Sicherheit und ist scharf und genau für alle stickstoffhaltigen

Körper, in denen der Stickstoff sich zum Kohlenstoff in keinem kleineren Verhältniss, als wie 1 : 8 befindet.

Zur Controle dieses qualitativen Verfahrens kann man den Stickstoff mittelst des folgenden Apparates (Taf. III., Fig. 11) quantitativ bestimmen.

Er besteht in einem Cylinder mit einem Fuls Fig. 11, *A*, in welchen drei Korkringe (Taf. III., Fig. 12), der eine auf dem Boden, die anderen bei *m* und *n* eingekittet sind; sie dienen dazu, die kleine graduirte Glocke *B* in ihren Bewegungen zu schützen. Die Röhre *C*, durch welche das Gas in die Glocke einströmt, hat zwei senkrechte parallele Schenkel, deren aufsteigender dieselbe Länge wie die Glocke besitzen muss, während der andere aufserhalb der Glocke durch die beiden Oeffnungen in den Korkringen geht. (Fig. 12, *A*.) Die Leitungsröhre wird nun in den Cylinder gebracht, die graduirte Glocke bis auf den Boden *o* aufgesetzt, und der Cylinder mit Quecksilber gefüllt. Die Glocke und Leitungsröhre werden beide durch den Halter *D* in ihrer Stellung so befestigt, dass sie durch das Quecksilber nicht wieder herausgedrückt werden können. Der Arm δ des Halters lässt sich an dem Stabe auf und ab bewegen, und kann mittelst der Schraube in jeder beliebigen Höhe festgehalten werden. An der Leitungsröhre *C* befestigt man mittelst eines Kautschuckröhrchens die kurze Röhre *E*; sie hat keinen anderen Zweck, als den Apparat etwas beweglich und weniger zerbrechlich zu machen. Die letztere lässt sich mittelst eines Korkes mit der Verbrennungsröhre luftdicht verbinden.

Die Substanz ist gewogen und auf die bei früheren Operationen beschriebene Weise in die Verbrennungsröhre gebracht worden. Ehe man diese Röhre mit glühenden Kohlen umgibt, versichert man sich, ob alle Verbindungen vollkommen schliessen. Man hebt die Glocke in die Höhe, so dass das Quecksilber inwendig um einen Zoll höher steht, als aufserhalb, und notirt sich seine Stellung; bleibt sie während einer Viertelstunde unverändert, so ist keine Luft bei α oder β eingedrungen; man kann sodann die Verbrennung beginnen. Vor derselben wird das Quecksilber in dem Cylinder innerhalb der Glocke mit dem äusseren ins Niveau gebracht, und sowohl das Volum der in der Glocke befindlichen Luft, als auch ihre Temperatur und der Barometerstand notirt.

Das Gas, was sich während der Verbrennung entwickelt, tritt in die graduirte Glocke und treibt das Quecksilber heraus; indem man aber den hölzernen Arm an dem Stabe aufwärts gleiten lässt, kann man das Quecksilber stets auf seinem ersten Standpunkte erhalten.

Ist die Verbrennung vollendet, d. h. bemerkt man keine Volumvermehrung mehr in der Glocke, so entfernt man die Kohlen und lässt den ganzen Apparat erkalten. Der Quecksilberstand, der sich bei dem Erkalten der Luft ändert, wird wieder ins Niveau gebracht, die Temperatur und der Barometerstand beobachtet, und das erhaltene Gasvolum gemessen. Man zieht nun, um das wahre Volum der entwickelten Gase zu haben, von dem ganzen Gasvolumen das Volum der Luft ab, welches vor der Verbrennung in der Glocke enthalten war, und reducirt es auf 0° und 28" Barometerstand, vorausgesetzt, dass sich beide vor und nach dem Versuch nicht geändert haben, was beinahe nie geschieht.

Man hat, wie man leicht bemerkt, die Summe der Volumina des Stickgases und der Kohlensäure von einem bekannten Gewicht der Substanz in dieser Analyse ausgemittelt. Durch die vorhergegangene Koh-

lenstoffbestimmung weiß man nun die Quantität der erhaltenen Kohlensäure; man berechnet sie auf das nämliche Gewicht im Volum, und zieht dieses, um die Menge des Stickstoffs zu haben, von dem erhaltenen ganzen Gasvolum ab; was übrig bleibt, ist Stickgas, was in Gewicht verwandelt wird. Z. B. 0,100 Grm. Caffein liefern, in diesem Apparate verbrannt, bei 0° und 28" B. 114,06 C. C. Gas. Analysirt mit dem Apparate Fig. 18, Taf. II., liefern 0,100 Grm. Caffein 0,180 Grm. Kohlensäure, entsprechend bei 0° und 28" B. 91,21 C. C. Man hat also von 0,100 Grm. Caffein $114,06 - 91,21 = 22,85$ C. C. = 28,836 pCt. Stickstoff.

Da man selten graduirte Röhren anwendet, welche mehr wie 200 C. C. Gas fassen, so werden diese Bestimmungen, der geringen Quantität der Substanz wegen, die man verbrennen kann, ungenau und wenig zuverlässig, und enthält eine Substanz wenig Stickstoff, so kann dieser Apparat nicht angewendet werden. Man bedient sich alsdann mit größserer Sicherheit der folgenden Methoden.

Directe Bestimmung des Stickstoffs. An das verschlossene Ende einer 18 Zoll langen Verbrennungsröhre Fig. 11, *b* (Taf. III.) wird eine Lage trocknes Kalkhydrat von 2 bis 2½ Zoll Länge, auf dieses 1 Zoll Kupferoxyd, sodann die Mischung, reines Kupferoxyd und metallisches Kupfer gebracht, so wie es auf der Zeichnung angegeben.

Die Verbrennungsröhre wird mit einer anderen Röhre, gefüllt mit geschmolzenem Kalihydrat, und diese mit dem Gasometer *CB* bei β verbunden. Die Röhre mit Kalihydrat ist 10 bis 12 Zoll lang, die eine Kugel α ist leer, die andere hat 1 Zoll, der cylindrische Theil 4 Linien im Durchmesser. Sie fasst etwa 30mal mehr Kalihydrat, als zur Absorption der Kohlensäure von 500 Milligrm. der kohlenreichsten Substanz erforderlich ist. Unter die Glocke bringt man noch ein Stück trocknes Kalihydrat, um sich vor jeder Einmischung von Kohlensäure sicher zu stellen.

Wenn nun mit dieser Vorrichtung die Verbrennung vorgenommen wird, so tritt in die graduirte Glocke nur Stickgas; die Kohlensäure wird von dem Kali vollständig absorbirt. Wenn das Kalkhydrat zuletzt ins Glühen gebracht wird, so treiben die Wasserdämpfe, welche sich entbinden, den Rest von Kohlensäure aus der Verbrennungsröhre in die Kaliröhre, wo sie absorbirt wird; die Kugel α dient, um das wieder condensirte Wasser aufzunehmen. Nach dem völligen Erkalten enthält der Apparat keine Kohlensäure mehr. Das Wasser des Kalkhydrats nimmt, bei seinem Uebergange in Gas, einen etwa 30mal größseren Raum ein, als das Volumen des Gases in der Verbrennungsröhre beträgt. Die letzten Spuren von Kohlensäure werden von dem Kalk nebst allem Wasserdampf in der Röhre absorbirt, wenn der Apparat eine Stunde lang nach dem völligen Erkalten stehen gelassen wird.

Vor der Verbrennung hatte man in der Glocke ein bekanntes Volumen Luft, nach derselben hat es sich vorgrößert. Diese Zunahme drückt genau die Menge des hinzugekommenen Stickgases aus; sie wird gemessen, nach der Reduction auf 0° und 28" B. in Gewicht berechnet. Diese Methode ist mit einem constanten Fehler behaftet, welcher nicht vermieden werden kann; man erhält nämlich stets etwas weniger Stickstoff, als die Substanz in der That enthält, und er rührt, wie es scheint, daher, dass der Sauerstoff der Luft in der Verbrennungsröhre bei dem Anfang der Verbrennung Antheil an derselben nimmt, indem er als Wasser sich verdichtet oder als Kohlensäure von dem Kali absorbirt

wird. Durch eine Reihe von mit aller Sorgfalt angestellten Analysen stickstoffhaltiger Substanzen von bekannter Zusammensetzung sind die Grenzen dieses Fehlers genau ausgemittelt worden, und wenn man zu dem erhaltenen Stickstoff Ein Procent hinzurechnet, so drückt die erhaltene Stickstoffmenge genau den Stickstoffgehalt der Substanz aus. In fünf Analysen von Amygdalin sind z. B. anstatt 3,06 pCt. Stickstoff genau 2 pCt., in drei Analysen von Harnsäure anstatt 33,3 pCt. nur 32,4 pCt., in einer Analyse von Hippursäure anstatt 7,8 pCt. nur 6,8 pCt. erhalten worden. Alle stickstoffhaltigen Körper geben bei der ersten Einwirkung des Feuers Ammoniak und hinterlassen eine stickstoffhaltige, schwer verbrennliche Kohle. Es ist denkbar, dass der Fehler davon herrührt, dass etwas Ammoniak als kohlen-saures der Verbrennung entgeht, und in diesem Falle gehört dieser Fehler allen anderen Methoden ebenfalls an; so viel ist gewiss, dass, wenn man Zucker in diesem Apparate verbrennt, das Volumen der Luft in der Glocke nach der Verbrennung das nämliche bleibt, was man vor derselben, mit Beachtung der Temperaturveränderungen, gemessen hat. Bei Analysen stickstoffreicher Substanzen, wo dieser Fehler weniger als $\frac{1}{4}$ Atom beträgt, wie bei der Analyse der Harnsäure und ähnlicher Körper, ist eine Correction unnöthig, bei stickstoffarmen darf er aber nicht vernachlässigt werden.

Eine Fehlerquelle ist hierbei das Weichwerden der Verbrennungsröhre durch eine zu starke Hitze; man muss ihr der ganzen Länge nach ein dünnes Kupferblech in der Form einer Rinne unterlegen, was man mit Kohlenpulver bestreut, um das Anschmelzen zu verhüten. Dieser Apparat ist wenig zeitraubend, bequem und sicher, namentlich deshalb, weil man den Gang der Verbrennung genau beurtheilen kann; entwickelt sich Salpetergas, so färbt sich die Luft in der Glocke und das Quecksilber wird angegriffen.

Bei Anwendung des folgenden von Dumas angegebenen Apparates entbehrt man diesen Vortheil; er ist überdies mit einem andern constanten Fehler behaftet, der sich aus der Beschreibung von selbst ergibt. Die Substanz wird nämlich in einem Raume verbrannt, der von aller atmosphärischen Luft vorher entleert werden muss; allein dies lässt sich nie vollkommen bewerkstelligen, so dass man auch in den besten Analysen $\frac{1}{2}$ bis 0,8 pCt. zu viel Stickstoff erhält. Wenn aber eine Substanz, welche sehr wenig Stickstoff enthält, mit Hilfe der beiden Apparate analysirt wird, so hat man in dem Mittel beider Bestimmungen den Stickstoffgehalt derselben mit aller bis jetzt erreichbaren Genauigkeit. Man wählt eine Verbrennungsröhre von 24 Zoll Länge, bringt eine Lage kohlen-saures Kupferoxyd von 6 Zoll Länge, von dem verschlossenen Ende an gerechnet, hinein, füllt auf diese 2 Zoll lang reines Kupferoxyd, sodann das Gemenge der Substanz mit Kupferoxyd, dann eine Lage reines Kupferoxyd; zuletzt kommt eine Lage Kupferspäne. In Fig. 13, Taf. III., sind diese Lagen angegeben. Die Verbrennungsröhre wird mit der dreischenkligen Röhre Fig. 14 vermittelst eines Korkes verbunden; der Kork wird auferhalb mit geschmolzenem Siegelack überzogen; der eine Schenkel steht mit der Handluftpumpe Fig. 13 a, B, der andere mit einer 30 Zoll langen, gebogenen Glasröhre A, welche in eine kleine Wanne D mit Quecksilber taucht, vermittelst Kautschuckröhren in Verbindung. Die dreischenklige Röhre Fig. 14 ist bei α etwas ausgezogen. Man macht nun den Apparat luftleer, das Quecksilber steigt bis 27 Zoll; bleibt sein Stand nicht unverändert, so schließt eine der Verbindungen nicht. Man stellt nun einen Schirm über das reine Kupferoxyd bei n, Fig. 13 b, und umgibt das kohlen-saure Kupferoxyd mit

2 — 3 glühenden Kohlen; es entwickelt sich sogleich reine Kohlensäure, das Quecksilber fällt, sie tritt aus der Oeffnung der Röhre aus. Man macht zum zweiten Male den Apparat luftleer, fährt mit der Entwicklung der Kohlensäure fort, und wiederholt dies 4 — 5 mal, jedenfalls so oft, bis die Gasblasen, die sich aus der Oeffnung der Röhre *A* entwickelten, bis auf eine kaum bemerkbare Luftblase verschwinden, wenn sie in einer kleinen mit Kalilauge angefüllten Glasröhre aufgefangen werden. Alle atmosphärische Luft ist nun aus dem Apparate vollkommen entfernt. Man schmilzt nun den bei α ausgezogenen Theil der dreischenkligen Röhre Fig. 14 mit einer Spirituslampe ab, und entfernt die S-förmige Verbindungsröhre *C* sammt der Luftpumpe; hierauf befestigt man durch den Halter *A* Fig. 15 über der Oeffnung der Gasleitungsröhre eine graduirte Glasröhre von etwa 100 C.C. Inhalt, halb mit Kalilauge, halb mit Quecksilber gefüllt, und schreitet nun zur Verbrennung der Substanz, wie früher angeführt; es entwickelt sich Stickstoff und Kohlensäure, welche letztere von dem Kali absorbirt wird; in der Röhre sammelt sich also nur Stickgas.

Wenn die Verbrennung der Substanz bis *n* (Fig. 13 *b*) vorgeschritten, also beendigt ist, so enthält das Gas, was den inneren Raum des Apparates einnimmt, noch eine Quantität Stickstoff, welche in die graduirte Röhre Fig. 15, *B* geführt werden muss. Die eine Hälfte des kohlen-sauren Kupferoxyds hat gedient, um die atmosphärische Luft zu entfernen, die andere Hälfte, welche zurückgeblieben, dient nun, um das Gasgemenge in die graduirte Röhre zu treiben. Man umgiebt den hinteren Theil der Verbrennungsröhre mit Kohlen, und lässt etwa noch 3 — 400 Kubikcentimeter Gas sich entwickeln und in die graduirte Röhre treten; die Kohlensäure des kohlen-sauren Kupferoxyds treibt die Verbrennungs-producte vor sich her in die graduirte Röhre.

Nachdem nun in der graduirten Röhre, besonders wenn sie bewegt wird, keine Absorption mehr bemerkbar ist, schließt man die Glocke mit einer aufgeschliffenen Glasscheibe und trägt sie in ein großes Gefäß mit Wasser. Quecksilber und Kalilauge treten heraus, ihr Raum wird vom Wasser eingenommen.

Das Gas wird nach Notirung des Barometer- und Thermometerstandes gemessen, der Einfluss der Tension des Wassers auf das Volumen des Gases in Rechnung genommen, auf 0° und 28'' Druck reducirt und das Stickstoffgas in Gewichten berechnet.

Berzelius meint, man könne die Luftpumpe ganz entbehren, wenn man vor der Verbrennung eine Zeitlang Kohlensäure durch die Verbrennungsröhre leitet, so dass hierdurch die atmosphärische Luft entfernt würde. Wenn man nicht großen Irrthümern sich aussetzen will, so darf man ihre Anwendung nicht außer Acht lassen; denn die in den Poren des Gemenges befindliche Luft wird hierdurch nicht entfernt, sie beträgt 8 bis 9 Kubikcentimeter bei dem gewöhnlichen Volum der Mischung, und dies ist oft mehr, als das Stickgas, was 5 — 600 Milligramm mancher Substanzen liefern.

Mitscherlich schlägt vor, die Mischung ohne kohlen-saures Kupferoxyd in die Verbrennungsröhre zu bringen, luftleer zu machen, die Verbrennung wie gewöhnlich vorzunehmen, und alles Stickgas und die Kohlensäure in einer Glocke aufzufangen, das Volum zu messen, und durch Kalihydrat die Kohlensäure zu absorbiren. Das Verhältniss beider

erhalte man dadurch dem Masse nach, woraus sich das Gewicht des Stickstoffs berechnen lasse.

Wenn man sich erinnert, dass bei der ersten Einwirkung des Feuers auf jede organische Materie sich flüchtige Producte entwickeln, welche erst dann vollkommen verbrennen, wenn sie langsam über glühendes Kupferoxyd geleitet werden, und man erwägt, dass beim Verbrennen in einem luftverdünnten Raume die entwickelten Gase sich mit großer Schnelligkeit darin verbreiten, so hat man bei dieser Vorrichtung im Anfange eine unvollkommene Verbrennung derselben zu gewärtigen. Hierbei bleibt ferner in den Röhren eine gewisse Quantität Stickstoff zurück, welcher nicht in Rechnung gebracht wird, und das Volum des Kalihydrats muss abgeschätzt und von dem Volum des Stickgases abgezogen werden. Dieser Vorschlag ist aus der Analyse der Harusäure hervorgegangen; allein für diesen stickstoffreichen Körper hat man diesen Apparat nicht nöthig; er möchte kaum bei Körpern, welche wenig Stickstoff enthalten, zu empfehlen seyn.

Der beschriebene Apparat lässt sich ebenfalls brauchen zur Verbrennung von Körpern im luftleeren Raume, in der Absicht, um durch die qualitative Analyse des Gasgemenges die relativen Verhältnisse der Kohlensäure und des Stickstoffs zu erfahren, und zwar mit Ausschluss der atmosphärischen Luft, welche den Apparat erfüllt. Hierbei wird, wie sich von selbst versteht, die Anwendung von kohlensaurem Kupferoxyd unterlassen. Man kann sich aber auf die erhaltenen Verhältnisse bei Körpern, welche sehr wenig Stickstoff enthalten, auch wenn mit aller Sorgfalt verfahren ist, nicht mit Sicherheit verlassen.

Man darf nicht versäumen, bei allen Stickstoffbestimmungen die Genauigkeit der Gewichte, welche man zum Abwägen anwendet, einer scharfen Prüfung zu unterwerfen. Es ist, wie man weiß, gleichgültig für Analysen anderer Art, ob die Gewichte genau sind oder nicht, vorausgesetzt, dass sie unter einander übereinstimmen; wenn aber der Gramm und die Unterabtheilungen desselben, mit denen man die Substanzen abwägt, unrichtig sind, so hat man bei den Reductionen der Gase auf richtige Gewichte stets nicht unbedeutliche Differenzen zu gewärtigen.

Controllen für organische Analysen.

Nachdem nun in dem Vorhergehenden alle Vorsichtsmaßregeln beschrieben worden sind, welche die Erreichung eines guten Resultates verbürgen, sind noch einige Verfahrungsweisen zu berühren, welche als Controllen für die Kohlenstoff- und Stickstoffbestimmungen zuweilen in Anwendung kommen.

Bei Körpern, deren Atomgewicht klein ist, in welchen also die Anzahl der Atome der Elemente in einem sehr einfachen Verhältnisse zu einander steht, hat man keine weitere Controle, als die genaue Bestimmung des Atomgewichts, nöthig. Ganz anders verhält es sich aber bei Körpern, deren Atomgewicht beträchtlich ist; bei diesen betrügt zuweilen eine schwache Differenz in den Atomgewichtsbestimmungen mehr als $\frac{1}{2}$ At. Kohlenstoff, und oft mehr als 3 At. Wasserstoff; bei dieser Art von Körpern sind die folgenden Hülfsmittel nicht zu vernachlässigen.

Controllen für den Kohlenstoff. Wenn sich der Körper mit einer stickstoffhaltigen Materie verbinden lässt, z. B. mit Ammoniak oder mit Salpetersäure, so giebt die Verbrennung dieser Verbindungen, in welcher die Quantität der stickstoffhaltigen Materie bekannt ist, durch

das erhaltene Verhältniss des Stickgases zur Kohlensäure, eine scharfe Controle für den Kohlenstoff. Die Volumina der beiden Gase müssen sich verhalten, wie die Aequivalente des Stickstoffs und des Kohlenstoffs.

Eine zweite Controle des Kohlenstoffs einer Säure mit hohem Atomgewicht erhält man, wenn man eins ihrer Salze verbrennt, dessen Basis die Kohlensäure beim Glühen mit Kupferoxyd nicht fahren lässt, z. B. mit Baryt. Man erhält weniger Kohlensäure, als wenn die Substanz für sich verbrannt worden wäre, und zwar unter allen Umständen 1 At. Kohlenstoff weniger. Die Kohlensäure, welche mit der Basis verbunden bleibt, kann man berechnen; ihre Quantität muss sich zu der erhaltenen Kohlensäure verhalten, wie 1 zu der übrigen Anzahl der Atome des Kohlenstoffs der Säure. Beide zusammen addirt, müssen die Anzahl der Atome des Kohlenstoffs in der Substanz ausdrücken. Z. B. in dem amygdalinsäuren Baryt enthält die Säure 40 At. Kohlenstoff; sie giebt bei der Verbrennung eine gewisse Quantität Kohlensäure, welche sich zu der der zurückgebliebenen Kohlensäure des kohlen-säuren Baryts verhält, wie 39 : 1. Beide zusammen addirt, geben 40. Auf eine ähnliche Art sind die Atomgewichte aller fetten Säuren zu controliren.

Controlen für den Wasserstoffgehalt. Bei den organischen Basen lässt sich der Wasserstoffgehalt derselben controliren, wenn man ihre Verbindung mit Chlorwasserstoffsäure verbrennt; da die Salzsäure bei der Vereinigung mit diesen Basen keine Zersetzung erleidet, so muss das erhaltene Wasser, auf das Gewicht der Substanz berechnet, stets um 2 Atome, nämlich um den Wasserstoffgehalt der Salzsäure, grösser seyn. Dasselbe gilt für Säuren, die sich mit Ammoniak verbinden lassen und deren Ammoniakverbindung man der Verbrennung unterwirft. Bei Körpern wie Talgsäure, Oelsäure und ähnlichen bleibt stets eine Unsicherheit in der Wasserstoffbestimmung; man muss hier diejenige Anzahl der Atome wählen, welche am genauesten mit dem Minimum des erhaltenen Wasserstoffs am nächsten stimmt. Das sicherste Mittel, sich hier Gewissheit zu verschaffen, liegt in der Zerlegung des Körpers in mehrere neue, und in der Analyse der Producte, die daraus hervorgehen. Der Wasserstoffgehalt der Producte muss in einer bestimmten, nachweisbaren Beziehung zu dem Wasserstoffgehalt des Körpers stehen, aus denen sie hervorgegangen sind. Lässt sich diese Beziehung nicht nachweisen, so bleibt die Ungewissheit.

Bestimmung der Anzahl der Atome der Elemente in einer organischen Verbindung.

Die bis jetzt beschriebenen Verfahrungsweisen geben die Zusammensetzung der analysirten Materien in einem bekannten Gewicht derselben, über die Anzahl der Atome der Elemente der Verbindung liefern sie hingegen keinen Aufschluss. Ueber die relative Anzahl derselben kann man sich allerdings nicht täuschen, wenn es gelingt, den Körper in Producte von bekannter Zusammensetzung zu zerlegen; aber dies ist bis jetzt nur bei wenigen in Anwendung gebracht worden, und die Ausmittelung des Gewichtsverhältnisses, in welchem sich der Körper mit dem bekannten Atomgewicht eines andern verbindet, bleibt immer das wichtigste Hilfsmittel zur Erforschung der wahren Zusammensetzung und zur Controle der durch die Analyse gefundenen Zahlen.

Ist der Körper eine Säure, so bestimmt man ihr Atomgewicht durch die Analyse von einem ihrer Salze; am besten dient dazu ihre Verbindung mit Silber, Bleioxyd oder Baryt. Silbersalze sind, wenn sie sich darstellen lassen, allen anderen vorzuziehen; sie sind immer wasserfrei und hinterlassen nach dem Glühen reines metallisches Silber, aus welchem sich das Atomgewicht leicht berechnen lässt. Manche Silbersalze verpuffen beim Erhitzen; diese muss man durch Verwandlung des Silberoxyds in Chlorsilber analysiren. Man hat Befeuchtung des trocknen Salzes mit Terpentinöl und Anzünden desselben empfohlen, um das Verpuffen zu verhindern; allein klee-saures, fumar-saures und andere Silbersalze verpuffen demungeachtet; es entspricht jedenfalls nur in sehr wenigen Fällen seinem Zweck.

Berzelius analysirt die Bleiverbindungen auf eine sehr bequeme und expeditiv Weise. Er legt sie in ein Porcellanschälchen, erhitzt sie rasch nahe am Rande, wo sich die Verbindung meistens entzündet und fortglimmt, bis dass man zuletzt nichts darauf hat, als ein Gemenge von Bleioxyd mit Metall. Nachdem man sein Gewicht genommen, wird es mit Essigsäure befeuchtet, sodann mit Wasser, zu Ende mit Weingeist durch Decantiren ausgewaschen, und wieder getrocknet. Der Verlust ist Bleioxyd, die Gewichtszunahme des Schälchens metallisches Blei.

Bei der Darstellung der Verbindungen mit Bleioxyd hat man ganz besondere Rücksicht auf die Eigenschaft unlöslicher Bleisalze, sich mit sonst löslichen Salzen zu verbinden, welche in der Flüssigkeit enthalten seyn können und die mit niederfallen, zu nehmen.

Bildet eine Säure ein saures und ein neutrales, oder ein neutrales und basische Verbindungen, so geben die Analysen derselben neue Anhaltspunkte zur Feststellung des wahren Atomgewichts; doch Alles, was hierüber gesagt werden könnte, versteht sich bei der Bekanntschaft mit der allgemeinen chemischen Analyse von selbst.

Barytverbindungen eignen sich sehr gut; bei Körpern mit hohem Atomgewicht geben Kalksalze leicht zu bemerkbaren Irrthümern Veranlassung.

Die Verbrennung der Säure für sich und eines ihrer wasserfreien Salze entscheidet über ihren Wassergehalt und über die Quantität ihres Hydratwassers.

Bestimmung des Kristallwassers der Salze ist für die organische Analyse von Wichtigkeit; wo es nur immer geschehen kann, darf man sie nicht vernachlässigen.

Die Sättigungscapacität der organischen Basen bestimmt man mit Hülfe des Fig. 1 u. 2, Taf. II., beschriebenen Apparates. In den weiteren Theil legt man die organische Basis, leitet, nachdem ihr Gewicht im trocknen Zustande bekannt ist, bei *a* trocknes salzsaures Gas hinein. Sie verbinden sich leicht, schnell und unter Erwärmung damit; manche schmelzen hierbei, andere bleiben porös; jedenfalls bleibt der Verbindung eine gewisse Quantität Salzsäure, welche nicht zu ihrer Zusammensetzung gehört; sie muss entfernt werden. Für diesen Zweck verfährt man ganz so, wie wenn man die Verbindung austrocknen wollte; der Apparat wird mit siedendem Wasser umgeben und so lange Luft hindurchströmen lassen, bis sich sein Gewicht nicht mehr ändert. Die Gewichtszunahme des Apparates ist die mit der Basis in Verbindung getretene Salzsäure.

Hält man es für nöthig, sich Gewissheit zu verschaffen, ob bei der Verbindung der Base mit der Säure nicht eine gewisse Portion Wasser

hinweggegangen ist, wodurch nach diesem Verfahren das Gewicht der Salzsäure zu klein ausfällt, so muss ein bekanntes Gewicht des Salzes in Wasser gelöst und die Salzsäure als Chlorsilber bestimmt werden. (S. Chlor, Bestimmung desselben.)

Manche organische Körper vereinigen sich, ohne gerade Säuren zu seyn, mit Bleioxyd; durch die Aufnahme desselben wird zuweilen eine gewisse Portion Wasser abgeschieden, was diese Substanzen durch Wärme allein nicht abgeben; jedenfalls erfährt man durch die Analyse dieser Verbindungen und der der reinen Substanz Alles, was man in Beziehung auf die Anzahl der Atome der Elemente erfahren will.

Andere Substanzen gehen weder mit Säuren noch mit Metalloxyden Verbindungen ein; sie vereinigen sich aber im kristallisirten Zustande mit Wasser, dessen Bestimmung alsdann mit äußerster Sorgfalt vorgenommen werden muss. Man berechnet daraus mit derselben Sicherheit das einfache, halbe, doppelte etc. Atomgewicht der Substanz; dies hängt natürlich von der Anzahl der Atome des Wassers ab, das die Substanz aufnimmt.

Beispiele. Zusammensetzung der Amygdalinsäure. — Bestimmung des Atomgewichts der Säure. — 1,089 amygdalinsaurer Baryt liefert, durch Schwefelsäure zersetzt, 0,234 schwefelsauren Baryt. Das Atomgewicht des schwefelsauren Baryts ist 1458,05, man erhält mithin das Atomgewicht des amygdalinsauren Baryts durch die Proportion:

$$0,234 : 1,089 = 1458,05 : x = 6783,37.$$

Controle. 1,002 Barytsalz liefern 0,182 kohlsauren Baryt. Daraus ergibt sich das Atomgewicht des Salzes = 6790,00; im Mittel = 6786,68.

0,668 Grm. desselben Salzes liefern 1,068 Grm. Kohlensäure, mithin 158,88 pCt Kohlensäure; 0,7235 Grm. liefern 1,148 Kohlensäure, mithin 158,6 pCt. Kohlensäure. 100 Th. geben daher im Mittel 159,24 Kohlensäure.

0,668 Grm. geben ferner	0,302 Wasser
0,7235	0,326
1,3915	0,628

Bei der Verbrennung des Barytsalzes mit Kupferoxyd ist kohlsaurer Baryt zurückgeblieben, dessen Kohlenstoff mit in Rechnung gebracht werden muss. Aus obiger Analyse ergibt sich, dass 100 Th. amygdalinsaurer Baryt nach dem Glühen hinterlassen: 18,17 kohlsauren Baryt. Diese enthalten 4,0718 Kohlensäure, im Ganzen also 159,24 + 4,0718 = 163,3118 Kohlensäure.

Man berechnet nun die erhaltenen Resultate auf 100 Th. amygdalinsauren Baryt; was an 100 fehlt, ist Sauerstoff. Aus den obigen Resultaten ergibt sich, dass 100 Th. Barytsalz enthalten:

Kohlenstoff	45,157
Wasserstoff	5,014
Baryt	14,098
Sauerstoff	35,731
	100,000

Um nun die Constitution der Säure, und damit die Anzahl der Atome ihrer Elemente, zu finden, berechnet man, wie viel Kohlenstoff,

Wasserstoff und Sauerstoff in der Summe der Atomzahlen aller Elemente, d. h. in dem ausgemittelten Atomgewicht, enthalten ist.

100 Th. amygdalinsaurer Baryt enthalten:

45,157	mithin	6786,68	3064,660	Kohlenstoff
5,014	-	6786,68	340,284	Wasserstoff
14,098	-	6786,68	956,706	Baryt
35,731	-	6786,68	2424,948	Sauerstoff
				6786,598	

3064,660 ist die Summe der Atome des Kohlenstoffs in einem Atomgewicht des Salzes; wird sie mit dem Gewicht von 1 At. Kohlenstoff dividirt, so erhält man die Anzahl der Atome Kohlenstoff =

3064,66	=	40,09	At. Kohlenstoff,
76,437				
340,284				
6,2398	Gewicht v. 1 At. Wasserstoff	=	54	At. Wasserstoff,
956,706				
956,88	Gewicht v. 1 At. Baryt	=	1	At. Baryt,
2424,948				
100	Gewicht v. 1 At. Sauerstoff	=	24	At. Sauerstoff;

die Formel für das Salz ist mithin: $C_{40} H_{54} O_{24}$, Ba O.

Die Vergleichung der procentigen Zusammensetzung, welche die Formel giebt, mit den Zahlen, welche durch die Analyse erhalten wurden, zeigt nun, wie weit das Resultat des Versuches sich der theoretischen Zusammensetzung nähert.

			auf 100 Th. berechnet.	
40 At. Kohlenstoff	=	3057,480	45,28
54 At. Wasserstoff	=	336,949	4,99
1 At. Baryt	=	956,880	14,17
24 At. Sauerstoff	=	2400,000	35,56
Atomgewicht nach der Formel =			6751,309	100,00

Der gewöhnliche Gang der Berechnung der Anzahl der Atome der Elemente in einer analysirten organischen Materie ist bei allen ganz so, wie in dem angeführten Beispiel auseinandergesetzt wurde; die Formel, zu der man gelangt, ist der nächste Ausdruck der durch den Versuch gefundenen Zahlen; die Richtigkeit derselben muss nun einer strengen Prüfung unterworfen werden.

Dem Anschein nach stimmt das gefundene Resultat mit dem theoretischen so nahe, als sich nur wünschen lässt, überein; dies ist, den Wasserstoff ausgenommen, bei allen anderen Elementen eine hinreichende Bürgschaft ihrer Richtigkeit; allein bei diesem, wenn man sich erinnert, was über die Bestimmung des Wasserstoffs früher gesagt ist, beweist diese vollkommene Uebereinstimmung, dass die Materie weniger Wasserstoff enthält, als die Formel angiebt.

Es ist erwähnt worden, dass bei Körpern von hohem Atomgewicht die Wasserstoffbestimmung einer Correction unterworfen werden muss; dies ist bei der erwähnten Analyse nicht geschehen.

Zieht man aber von dem in jeder Analyse erhaltenen Wasser 6 Milligrm., als der Substanz nicht angehörend, von 628 Wasser also 12 Milligrm., ab, so bleiben 0,616 Grm. Wasser, wonach sich für

100 Th. amygdalinsäuren Baryt nur 4,91 Wasserstoff, also weniger, als die Formel giebt, berechnet. Nach der Formel $C_{40}H_{32}O_{24}BaO$ enthält dieses Salz 4,81 pCt. Wasserstoff, und dieser Gehalt stimmt mit dem corrigirten so nahe, als man bei Versuchen dieser Art nur erwarten kann.

Aus alle diesem kann mit genügender Wahrscheinlichkeit geschlossen werden, dass die Amygdalinsäure nicht über 52 Atome Wasserstoff enthält, dass demnach das Atomgewicht des Salzes nur 6738,829 beträgt.

Was den Kohlenstoff betrifft, so müssen die Gränzen der Beobachtungsfehler aufgesucht und verglichen werden.

Es ist klar, dass in dieser Analyse die Fehler in der Beobachtung den Kohlenstoffgehalt vermindern. Wenn das Salz bei einem Atomgewicht von 6786,68 nur 39 At. Kohlenstoff enthielte, so würde seine Zusammensetzung durch die Formel $C_{39}H_{54}O_{25}, BaO$ ausgedrückt werden müssen. Diese Formel giebt für das Atomgewicht des Salzes die Zahl 6874,872, welche dem gefundenen noch näher steht, als das oben berechnete; aber darnach würden 100 Th. Salz nur 43,35 pCt. Kohlenstoff geben dürfen. Darnach entspricht ein Unterschied von $1\frac{3}{4}$ pCt. Kohlenstoff einem Atom Kohlenstoff in der theoretischen Zusammensetzung, und es ist leicht zu bemerken, dass das Maximum des Verlustes nicht über 0,87 pCt. Kohlenstoff, d. h. nicht über $\frac{1}{2}$ At. Kohlenstoff, betragen darf, wenn das Resultat nicht zweifelhaft seyn soll.

Zieht man von dem Atomgewicht des Salzes das Gewicht von 1 At. Baryt ab, so erhält man das Atomgewicht der Säure 6738,829 — 956,88 = 5782,049, woraus sich ihre procentige Zusammensetzung berechnen lässt.

Bei der Berechnung und Controle der Analyse einer organischen Base wird das Atomgewicht durch die Quantität Säure bestimmt, mit welcher die Basis eine constante Verbindung bildet; sonst wird genau nach der beschriebenen Weise verfahren.

Die Anzahl der organischen Substanzen, welche mit keiner andern von bekanntem Atomgewicht Verbindungen eingehen, deren Zusammensetzung sich also nicht controliren lässt, ist außerordentlich klein; bei diesen muss man sich begnügen, das Atomenverhältniss ihrer Bestandtheile aufzusuchen und in der einfachsten Form auszudrücken. Mannazucker gehört z. B. zu dieser Art von Körpern. 2,735 Grm. lieferten durch die Verbrennung 4,097 Grm. Kohlensäure und 1,770 Grm. Wasser. Dies giebt für die Zusammensetzung in 100 Theilen;

Kohlenstoff	39,7259
Wasserstoff	7,7210
Sauerstoff	52,5531

100,0000

Wenn man das Atomgewicht des Mannits = 100 setzt, so würde $\frac{39,7259}{76,437}$ die Anzahl der Atome des Kohlenstoffs, $\frac{7,7210}{6,2398}$ die Anzahl der Atome des Wasserstoffs und $\frac{52,5531}{100}$ die Anzahl der Atome des Sauerstoffs ausdrücken. Da aber das Atomgewicht unbekannt ist, so drücken die Quotienten lediglich das relative Verhältniss der Atome der Elemente des Mannits aus:

0,518 At. Kohlenstoff

1,238 At. Wasserstoff

0,525 At. Sauerstoff

Wenn man diese Verhältnisse näher ins Auge fasst, so sieht man sogleich, dass die Anzahl der Atome des Kohlenstoffs in dem Mannit gleich seyn muss der Anzahl der Atome des Sauerstoffs; die Zahlen 0,518 und 0,525 weichen nur unbedeutend von einander ab. Man bemerkt ferner, dass die Anzahl der Atome des Wasserstoffs, verglichen mit der Anzahl der Sauerstoffatome, grösser ist, wie das Verhältniss, in welchem beide Wasser bilden. Wäre das Verhältniss wie im Wasser, so würden auf 52 At. Sauerstoff vorhanden seyn müssen 104 At. Wasserstoff; man hat aber 123,8, mithin sehr nahe $\frac{1}{6}$ mehr. Auf 1 At. Sauerstoff sind darin enthalten 2,36 At. Wasserstoff, oder, letzteren in der nächsten ganzen Zahl ausgedrückt, enthält der Mannit auf 3 At. Sauerstoff 7 At. Wasserstoff und 3 At. Kohlenstoff.

Durch die Analyse des kristallisirten Rohrzuckers wurde folgende procentige Zusammensetzung erhalten:

Kohlenstoff	42,301	$\frac{42,301}{76,437}$	= 0,553
Wasserstoff	6,454	$\frac{6,454}{6,2398}$	= 1,034
Sauerstoff	51,501	$\frac{51,501}{100}$	= 0,515
100,000			

Man bemerkt hier, dass die Anzahl der Atome des Wasserstoffs genau doppelt so groß ist, als die Anzahl der Atome des Sauerstoffs, dass mithin der Zucker beide Bestandtheile in dem Verhältniss wie im Wasser enthält. Die Anzahl der Sauerstoffatome verhält sich zur Anzahl der Kohlenstoffatome, wie 0,515 : 0,553, in ganzen Zahlen ausgedrückt wie 11 : 12. Nimmt man mithin an, der Zucker enthalte 11 At. Sauerstoff, so ist seine Formel: $C_{12} H_{22} O_{11}$.

Sehr viele organische Körper, deren Atomgewicht sich direct nicht bestimmen lässt, zerlegen sich, wenn sie unter gewissen Umständen mit anderen in Berührung gebracht, mit Säuren, Alkalien behandelt werden, in neue Producte, deren Zusammensetzung entweder schon bekannt ist oder doch leicht ausgemittelt werden kann. Diese Zersetzungsweisen geben sehr wichtige Anhaltspunkte zur Beurtheilung der Zusammensetzung und zur Controle der Analyse ab. Zucker zerlegt sich, mit Ferment in Berührung, in Kohlensäure und Weingeist, Oxamid in Ammoniak und Kleesäure. Es ist klar, dass, wenn man bei der Zersetzung des ersteren die Quantität Kohlensäure, und bei dem Oxamid die Menge der gebildeten Kleesäure kennt, wenn man sich überzeugt hat, dass bei dem einen sonst kein anderes Product als Weingeist, und bei dem andern nur Ammoniak hierbei gebildet wird: dass man hieraus schon die Zusammensetzung mit vollständiger Gewissheit erschliessen kann.

Ein ganz wichtiges Mittel, um die Art der Zusammensetzung eines Körpers von unbekanntem Atomgewicht einer Prüfung zu unterwerfen, ist das übermangansaure Kali. Dieses Salz, mit einer auflöselichen organischen Materie gelinde erwärmt, zersetzt sich in Manganhyperoxydhydrat, die Uebermangansäure giebt Sauerstoff an die organische Materie ab und es wird hierbei, wenn die organische Substanz im Ueber-

schuss vorhanden ist, nur in seltenen Fällen der Kohlenstoff derselben oxydirt. Durch die Oxydation des Wasserstoffs entstehen organische Säuren, und zwar stets nur in dem Verhältniss, als das Kali bedarf, um davon neutralisirt zu werden; die Flüssigkeit bleibt neutral. Die Säure, welche hierbei vorzugsweise gebildet wird, ist Kleesäure, in manchen Fällen Ameisensäure. Beide sind leicht bestimmbar; aus ihrer Quantität und aus der Menge des Manganhyperoxydhydrats lässt sich die Zusammensetzung beurtheilen. Z. B.: Wenn eine reine Zuckerauflösung mit diesem Salz erwärmt wird, so erhält man neutrales kleesaures Kali und Manganhyperoxyd, indem auf 1 At. Kleesäure (452,87) erhalten werden 2 At. Manganhyperoxyd (1091,78), woraus sich leicht berechnen lässt, dass der Zucker Wasserstoff und Sauerstoff in dem Verhältniss wie im Wasser enthält.

Manche indifferente stickstoffhaltige Substanzen zerlegen sich mit Alkalien in Ammoniak und in eine Säure, deren Atomgewicht bestimmt werden kann. Dazu gehören z. B. Caffein, Asparagin, Amygdalin; man kann das Atomgewicht derselben leicht aus der Quantität der gebildeten Säure oder eines ihrer Salze von einem bekannten Gewicht der Materie ausmitteln. So z. B. werden durch Behandlung von 1,357 Grm. Amygdalin erhalten 1,592 amygdalinsaurer Baryt. Das Atomgewicht des amygdalinsäuren Baryts ist 6738,829, es verhält sich daher $1,592 : 6738,829 = 1357 : x = 5797$, dem Atomgewicht des Amygdalins.

Bei flüchtigen Körpern ist die Bestimmung des specifischen Gewichts seines Dampfes ein kostbares Mittel zur Controle der organischen Analyse. Das Verfahren, was hierbei angewendet wird, ist von Dumas angegeben, von diesem ausgezeichneten Chemiker zuerst in Ausübung gebracht und zu diesem Zweck angewendet worden. Die Beschreibung, welche Dumas von seiner Verfahrungsweise gegeben hat, umfasst alle Vorsichtsmaassregeln, welche ein genaues Resultat verbürgen. (*Traité de chimie par Dumas. Paris, Bechet jeune. T. V. p. 45.*)

Bestimmung des specifischen Gewichts der Dämpfe flüchtiger Materien, als Mittel zur Bestimmung der Anzahl der Atome ihrer Elemente.

Der Apparat, den man dazu benutzt, ist in hohem Grade einfach, und die ganze Operation mit Leichtigkeit und ohne grossen Aufwand an Zeit oder Geschicklichkeit auszuführen. Die Aufgabe, welche man also zu lösen sucht, besteht in der Ausmittelung des Gewichts eines Dampfes von bekanntem Volum.

Zu diesem Zweck wird ein passendes Gefäss, gefüllt mit trockner Luft von bekannter Temperatur und Luftdruck, gewogen; man bringt alsdann die Flüssigkeit oder den flüchtigen Körper hinein, von dessen Dampf das specifische Gewicht bestimmt werden soll; man erhitzt ihn darin etwa 30 — 40° über die Temperatur seines Siedpunktes so lange, bis er gänzlich in Dampf verwandelt ist, bestimmt die Temperatur desselben, verschließt das Gefäss hermetisch und nimmt aufs neue sein Gewicht. Man kennt nun das Gewicht des Gefässes, mit Luft und mit Dampf gefüllt; nach der Reduction auf gleiche Temperaturen und Druck kann man das Gewicht beider berechnen, nachdem man vorher den Rauminhalt des Gefässes, mithin das Volumen der Luft und des Dam-

pfes, ausgemittelt hat. Das spezifische Gewicht des Dampfes erhält man, wenn man das Gewicht eines gewissen Volumens durch das Gewicht eines gleichen Volumens Luft, beide von gleicher Temperatur und Druck, dividirt.

Man verfährt auf folgende Weise: Man nimmt einen kleinen trocknen und reinen Glaskolben von 3 bis 500 Kubikcentimeter Inhalt, (Fig. 16, Taf. III.), verbindet seinen Hals mit der Luftpumpe und dem Apparat Fig. 5, Taf. II., pumpt die Luft aus und lässt durch Öffnen des Hahns abwechselnd Luft wieder einströmen; man erreicht hierdurch den Zweck, die feuchte Luft in dem Innern des Kolbens durch Luft zu ersetzen, welche beim Durchstreichen durch die mit Chlorcalcium gefüllte Glasröhre getrocknet worden ist.

Man zieht nun den Kolben bei *a* in eine 6 — 8 Zoll lange, enge Röhre aus, giebt ihr eine Biegung bei *b*, schneidet die Spitze mittelst einer scharfen Feile ab, und schmilzt in einer Spirituslampe den scharfen Rand derselben glatt. Das Glas des Kolbens darf sich bei dem Weichwerden nicht blättern oder schwärzen; es ist sonst schwierig oder unmöglich, die Spitze hernach schnell und leicht zuzuschmelzen. Man hat also eine Kugel oder einen Ballon mit einer ausgezogenen Spitze. Man wiegt nun den offenen ausgezogenen Ballon, und lässt ihn eine Zeitlang auf der Waage liegen, bis man sieht, dass sich durch Anziehung von Feuchtigkeit von der Oberfläche des Glases sein Gewicht nicht mehr ändert.

Man hat nun in dieses Gefäß die Flüssigkeit oder den geschmolzenen festen Körper zu bringen. Zu diesem Zweck erwärmt man den Bauch des Ballons gelinde, treibt damit eine Portion Luft heraus, und lässt ihn wieder kalt werden, während die offene Spitze in die flüssige Substanz hineintaucht; die Stelle der ausgetriebenen Luft wird von der Flüssigkeit eingenommen. Durch Abkühlen der Kugel mittelst aufgetropfelten Aethers lässt sich dies jederzeit und schnell bewerkstelligen. Die Quantität der Flüssigkeit, die man eintreten lässt, richtet sich nach dem Volumen des Ballons; 5 Grm. kann man als das Minimum, und 10 Grm. als das Maximum betrachten. Wenn der Körper in dem Halse und der engen Röhre wieder fest wird, so muss dieser natürlich vorher erhitzt werden.

Der Ballon wird nun in ein Wasserbad, Chlorcalciumbad, Chlorzinkbad etc. gebracht, und dieses auf eine Temperatur erhitzt, welche jedenfalls 30 bis 40° höher seyn muss, als der Siedpunkt des flüchtigen Körpers. Das Bad kann natürlich auch schon vorher bis auf die gewünschte Temperatur erhitzt seyn; man hat nie ein Springen des Ballons zu befürchten. Ein sehr genaues Thermometer zeigt seine Temperatur an.

Der Kolben kann in dem Bade auf die mannichfaltigste Weise festgehalten werden. Fig. 17 zeigt eine solche Vorrichtung. Fig. 18 ist der Halter des Ballons.

Sobald die Temperatur des Bades einige Grade über den Siedpunkt des Körpers gestiegen ist, entwickelt sich aus der offenen Spitze ein Strom seines Dampfes; er nimmt nach und nach ab, und nach 15 — 20 Minuten wird eine Flamme, in die Nähe der offenen Spitze gebracht, nicht im mindesten mehr bewegt. Sieht man, dass sich an der offenen Spitze, so weit sie sich außerhalb des Bades befindet, kleine Tropfen der Flüssigkeit verdichten, so müssen diese jetzt entfernt werden. Man nähert derselben eine glühende Kohle, worauf die Spitze sogleich davon

entleert wird; mittelst eines Löthrohrs und einer in die Nähe gebrachten Spirituslampe wird nun die Spitze rasch erweicht; sie schmilzt leicht und vollkommen zu.

Das eiserne Gefäß des Bades wird nun vom Feuer entfernt, man nimmt den zugeschmolzenen Kolben aus dem Bade heraus, wäscht und trocknet ihn vollkommen ab, und nimmt mit der erwähnten Vorsicht sein Gewicht.

Der Dampf der Substanz hat alle atmosphärische Luft bis auf eine kleine Quantität, die man bestimmen muss, ausgetrieben; das Volumen des Dampfes muss ebenfalls ausgemittelt werden.

Zu diesem Zweck taucht man die Spitze des Ballons der ganzen Länge nach unter Quecksilber, macht mit der Feile einen Einschnitt nahe am Halse, und bricht die Spitze ab. Der luftleere Raum, welcher nach der Verdichtung des Dampfes bei gewöhnlicher Temperatur entstanden ist, wird nun durch Quecksilber ausgefüllt; es bleibt hierbei meistens eine kleine Luftblase zurück; sehr oft füllt er sich gänzlich an. Das Volumen des Quecksilbers ist gleich dem Volumen des Dampfes in der hohen Temperatur, bei welcher der Kolben verschlossen wurde. Zur Bestimmung desselben leert man nun das Quecksilber in eine graduirte Röhre aus, und bemerkt sich die Anzahl der Kubikcentimeter, die das Quecksilber einnimmt. Man füllt nun das Gefäß gänzlich mit Wasser an und misst das Volumen des Wassers; es beträgt meistens 1 bis 2 Kubikcentimeter mehr, als das Volumen des Quecksilbers. Indem man beide von einander abzieht, hat man das Volumen der zurückgebliebenen Luftblase.

Aus den erhaltenen Resultaten lässt sich nun das spezifische Gewicht des Dampfes berechnen. Das folgende Beispiel wird diese Rechnungen verständlich machen.

Beispiel. Bestimmung des spezifischen Gewichts des Kohlensäure-Aethers. Siedpunkt $125,5^{\circ}$ C. Der Ballon wog mit trockner Luft gefüllt 47,770 Grm., die Temperatur der Luft war $18^{\circ},6$, der Barometerstand $331''',8$. Nach Beendigung des Versuches fasste die Kugel, mit Wasser ausgemessen, 290 Kubikcentimeter, = dem Volumen der darin enthaltenen Luft. 290 Kubikcentimeter Luft bei $18^{\circ},6$ und $331''',8$ B. geben bei 0° und $336''',8$ B. 267,7 Kubikcentimeter. Da nun 1000 Kubikcentimeter Luft bei 0° und $336''',8$ B. 1,299075 Grm. wiegen, so ist das Gewicht der 267,7 Kubikcentimeter Luft = 0,34776 Grm. Zieht man von dem Gewicht des mit Luft erfüllten Ballons das Gewicht der Luft ab, $47,770 - 0,34776$, so bleiben für das Gewicht der leeren Kugel 47,42224 Grm. Die Kugel wurde in einem Chlorzinkbade erhitzt, die Oeffnung bei 150° C. und $331''',8$ B. zugeschmolzen; ihr Gewicht betrug 48,431 Grm. Das in die Kugel eingetretene Quecksilber betrug 289,5 Kubikcentimeter (Temperatur des Quecksilbers: $18^{\circ},6$ C; Barometerstand: $332''',8$). Zieht man das Gewicht der leeren Kugel von der mit Dampf erfüllten ab, so bleiben für das Gewicht des Aetherdampfes 1,00876 Grm. Nimmt man an, das Volumen habe bei 150° und $331''',8$ B. 289,5 Kubikcentimeter betragen, so nehmen diese bei 0° und $336''',8$ Druck 182,98 Kubikcentimeter ein. Dieses Volumen Aetherdampf wiegt nun 1,100876 Grm., 1000 Kubikcentimeter wiegen mithin 5,5129 Grm. Das spezifische Gewicht des Kohlensäure-Aetherdampfes ist demnach $\frac{5,5129}{1,299075} = 4,243$.

Diese Bestimmung ist wohl hinreichend genau für die Controle der Analyse des Kohlensäure-Aethers, aber die Berechnung kann unter Umständen ein fehlerhaftes Resultat geben, wenn man nicht auf den Umstand Rücksicht nimmt, dass das durch das eingetretene Quecksilber gemessene Volumen des Dampfes weniger beträgt, als der Inhalt der Glaskugel; zieht man nämlich beide von einander ab, $290 - 289,5$, so bleibt $0,5$ Kubikcentimeter Luft, welche mit den $289,5$ Kubikcentimetern die Kugel ausgefüllt hatte. Diese Luft ist aber mitgewogen worden; das wahre Gewicht des Dampfes erhält man mithin, wenn man von $1,00876$, das Gewicht von $0,5$ Kubikcentimeter Luft, auf 0° C. und $336''$ B. reducirt, nämlich $0,00062$, abzieht; es ist mithin $1,008135$ Grm.

Das Volumen des Quecksilbers, was in die Kugel eingetreten ist, drückt ebenfalls nicht genau das Volumen des Dampfes bei 150° aus; denn die $0,5$ Kubikcentimeter von Luft dehnten sich bei 150° um $0,23$ Kubikcentimeter aus; ihr Volumen betrug bei dieser Temperatur $0,73$ Kubikcentimeter, das Volumen des Dampfes ist also um $0,23$ Kubikcentimeter zu groß angenommen; das wahre ist $289,5 - 0,23 = 289,27$ Kubikcentimeter. Man sieht leicht ein, dass diese Correctionen das gefundene specifische Gewicht kaum merklich ändern. Beträgt aber der Luft-rückstand über 2 Kubikcentimeter, so muss er auf die oben angegebene Weise in Rechnung genommen werden.

Das so eben beschriebene Verfahren zur Bestimmung des specifischen Gewichts des Dampfes ist keiner absoluten Genauigkeit fähig; die Volumina, welche man misst und wiegt, sind zu klein, und wendet man große Kugeln an, so verliert der Apparat an seiner Einfachheit und Bequemlichkeit in seiner Handhabung; er verlangt alsdann große, vollkommen gearbeitete Waagen. Alles dieses ist für den Zweck, den man erreichen will, nicht nöthig; es reicht hin, wenn die beiden ersten Decimalstellen mit dem theoretisch berechneten specifischen Gewichte übereinstimmen; auf die Richtigkeit der dritten kann man unter keinerlei Umständen zählen. Es ist aus diesem Grunde überflüssig, die Ausdehnung des Glases und eine Correction des Quecksilberthermometers in Rechnung zu nehmen. Die unbedeutenden Aenderungen, welche diese Correctionen in dem gefundenen Resultate zu Wege bringen, wird man aus der Bestimmung des specifischen Gewichts des Kampherdampfes von dem Erfinder der Methode entnehmen.

Ueberschuss des Gewichts des mit Luft und Kampherdampf gefüllten Ballons bei $13,5^\circ$ und $0,742$ Met. = $0,708$ Grm. Temperatur des Dampfes = 244° . Volumen des Ballons = 295 Kubikcentimeter. Das Gewicht der in dem Ballon enthaltenen Luft betrug bei 0° und $0,760$ Met. $0,3559$ Grm. $0,708 + 0,3559 = 1,0639$ Grm. ist also das Gewicht des Dampfes.

Nimmt man an, das Volumen des Dampfes habe bei 244° ebenfalls 295 Kubikcentimeter betragen, und nimmt man auf die größere Ausdehnung des Quecksilbers in der hohen Temperatur keine Rücksicht, so erhält man für das specifische Gewicht des Dampfes die Zahl $5,356$.

244° des Quecksilberthermometers entsprachen aber nur 239° des Luftthermometers. Für jeden Grad des Luftthermometers dehnt sich ferner das Glas um $\frac{1}{35000}$ seines Volumens bei 0° C. aus. Das Volumen des Dampfes bei 239° und $0,742$ Druck ist demnach:

$$295 + \frac{295 \times 239}{35000} = 297 \text{ Kubikcentimeter.}$$

Auf 0° C. und 0,760 Met. reducirt, beträgt sein Volumen 153,5 Kubikcentimeter, woraus sich das specifische Gewicht des Dampfes zu 5,337 berechnet. Die Unterschiede zweier Versuche sind aber unter allen Umständen grösser, als der Unterschied des corrigirten specifischen Gewichts von dem nicht corrigirten, so dass man sich mithin diese Berechnungen ersparen kann.

Anwendung der Kenntniss des specifischen Gewichts eines Körpers von unbekanntem Atomgewicht als Controle der Analyse. Die Zusammensetzung des Kohlensäure-Aethers ist durch die gewöhnliche Verbrennung gefunden worden; die höchsten Zahlen für seine procentige Zusammensetzung ergeben: 51,3075 Kohlenstoff, 8,5802 Wasserstoff und 40,1121 Sauerstoff. Diese Zahlen entsprechen der Formel $C_5 H_{10} O_3$ (s. Seite 393 u. 394).

Die specifischen Gewichte des Kohlenstoffdampfes, des Wasserstoff- und Sauerstoffgases verhalten sich nun zu einander wie ihre Atomgewichte; es ist klar, dass in 1 Vol. Kohlensäure-Aether die Volumina seiner Elemente Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff sich wiederfinden müssen in dem Verhältniss wie 5 : 10 : 3. Dieses Verhältniss kann doppelt oder nur $\frac{1}{2}$ mal so groß seyn. Dies hängt von der Condensation der Bestandtheile ab, allein es muss sich gleich bleiben.

Man sucht nun auf, wie viel Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff in dem Gewicht von 1 Vol. Kohlensäure-Aether 4,243 enthalten ist.

100 Theile enthalten:

51,3075 Kohlenstoff,	also 4,243	2,1769
8,5802 Wasserstoff,	- 4,243	0,3645
40,1121 Sauerstoff,	- 4,243	1,7018

Die Zahl 2,1769 drückt aus die Summe der Volumina (der specif. Gewichte) Kohlenstoffdampf in einem Volum Aetherdampf; dividirt man sie mit dem Gewicht von 1 Vol. Kohlenstoffdampf, d. h. mit seinem specifischen Gewicht = 0,84297, so erhält man die Anzahl derselben, nämlich $2\frac{1}{2}$.

Das specifische Gewicht des Wasserstoffgases ist 0,0688, mithin ist $\frac{0,3645}{0,0688} = 5$ die Anzahl der Volume Wasserstoff und $\frac{1,7018}{1,1026} = 1\frac{1}{2}$ die Anzahl der Volume des Sauerstoffgases.

Man sieht nun leicht, dass $2\frac{1}{2} : 5 : 1\frac{1}{2}$ sich verhält, wie 5 : 10 : 3, woraus hervorgeht, dass die Analyse richtig ist.

5 Vol. Kohlenstoffdampf wiegen	$5 \times 0,84279 =$	4,2139
10 - Wasserstoffgas	$- 10 \times 0,0688 =$	0,6880
3 - Sauerstoffgas	$- 3 \times 1,1026 =$	3,3078

Die Summe derselben ist = 8,2097

Die Zahl 8,2097 verhält sich zu dem gefundenen specifischen Gewichte 4,243 nahe wie 2 : 1, woraus hervorgeht, dass in einem Volumen Kohlensäure-Aetherdampf enthalten seyn muss: $\frac{1}{2}$ Kohlenstoffdampf, $1\frac{1}{2}$ Wasserstoffgas und $\frac{1}{2}$ Sauerstoffgas. Dies ist das Verhältniss $2\frac{1}{2} : 5 : 1\frac{1}{2}$, was oben gefunden wurde.

Das Gewicht eines Volumens Kohlensäure beträgt nun 1,52400
 - - - - - Aetherdampf - - - 2,58088

Die Summe Beider ist 4,10488

Darnach enthält 1 Vol. Kohlensäure-Aether:

1 Vol. Aetherdampf } ohne Verdichtung.
1 Vol. Kohlensäuregas }

Bei genauen Versuchen muss die Ausdehnung des Glases ebenfalls mit in Rechnung genommen werden. J. L.

Analyse, thermometrische. Unter diesem Namen begreifen wir ein Verfahren, welches Gay-Lussac erdacht hat, um die Zusammensetzung eines Gemenges von Salzen, die bei ihrer Auflösung in Wasser die Temperatur in sehr ungleichem Grade erniedrigen, auf eine schnelle und für praktische Zwecke hinreichend genaue Weise zu ermitteln. Er hat diese Methode, welche sich in so fern, als man dabei die Zusammensetzung einer Substanz ohne Zerlegung derselben findet, den unter den Artikeln: Acetometer, Acidimetrie, Alkalimeter und Alkoholometrie beschriebenen anreicht, zunächst nur auf Gemenge von Chlorkalium und Chlornatrium angewandt; allein es ist klar, dass sie nicht nothwendig auf dieses allein beschränkt ist, sondern auf alle Salze ausgedehnt werden könnte, die bei Auflösung in Wasser eine so ungleiche Temperaturerniedrigung bewirken, als Chlorkalium und Chlornatrium.

Der Erfahrungssatz, von dem Gay-Lussac ausgeht, ist folgender: 50 Grm. Chlorkalium bewirken bei Lösung in 200 Grm. Wasser, welche in einem Glase von 185 Grm. Gewicht und 320 Grm. Wasser Rauminhalt befindlich sind, eine Temperaturerniedrigung von 11,4 C. — Die nämliche Quantität Chlornatrium erregt unter denselben Umständen nur eine Erniedrigung von 1,9 C.

Hienach lässt sich nun die Temperaturerniedrigung, die ein Gemenge von Chlorkalium und Chlornatrium bei Lösung in der angegebenen Menge Wasser bewirkt, mit einer für praktische Zwecke hinreichenden Genauigkeit auf folgende Weise berechnen. Es sey die Menge des Chlorkaliums in 50 Gewichtstheilen des Gemisches = x , also die des Chlornatriums = $50 - x$. Dann ist die Temperaturerniedrigung erzeugt durch x Theile Chlorkalium = $\frac{11,4 \cdot x}{50}$; und die erzeugt durch $50 - x$ Gewichtstheile Chlornatrium = $\frac{1,9(50 - x)}{50}$. Die beobachtete Temperaturerniedrigung, die mit t bezeichnet seyn mag, ist die Summe dieser beiden Größen; folglich:

$$t = \frac{11,4 \cdot x}{50} + \frac{1,9(50 - x)}{50}$$

Und hieraus ergibt sich die Menge des Chlorkaliums x in 50 Theilen eines Gemisches:

$$x = 50 \left\{ \frac{t - 1,9}{11,4 - 1,9} \right\} = \frac{50t - 95}{9,5}$$

Um der Rechnung überhoben zu seyn, hat Gay-Lussac nach dieser Formel eine Tafel ausgearbeitet, die von Zehntel- zu Zehntelgrad für jede zwischen 1,9 und 11,4 C. beobachtete Temperaturdepression sogleich den Gehalt des Gemisches an Chlorkalium in Procenten an gibt.

Temperatur-Erniedrigung	Chlorkalium	Temperatur-Erniedrigung	Chlorkalium	Temperatur-Erniedrigung	Chlornatrium	Temperatur-Erniedrigung	Chlornatrium
1,9 C.	0,00	4,3 C.	25,26	6,7 C.	50,57	9,1 C.	75,79
2,0	1,05	4,4	26,31	6,8	51,58	9,2	76,84
2,1	2,10	4,5	27,37	6,9	52,63	9,3	77,89
2,2	3,16	4,6	28,42	7,0	53,68	9,4	78,95
2,3	4,21	4,7	29,47	7,1	54,74	9,5	80,00
2,4	5,26	4,8	30,53	7,2	55,79	9,6	81,05
2,5	6,31	4,9	31,58	7,3	56,84	9,7	82,10
2,6	7,37	5,0	32,63	7,4	57,89	9,8	83,16
2,7	8,42	5,1	33,68	7,5	58,95	9,9	84,21
2,8	9,47	5,2	34,74	7,6	60,00	10,0	85,26
2,9	10,53	5,3	35,79	7,7	61,05	10,1	86,31
3,0	11,58	5,4	36,84	7,8	62,10	10,2	87,37
3,1	12,63	5,5	37,89	7,9	63,16	10,3	88,42
3,2	13,68	5,6	38,95	8,0	64,21	10,4	89,47
3,3	14,74	5,7	40,00	8,1	65,26	10,5	90,53
3,4	15,79	5,8	41,05	8,2	66,31	10,6	91,58
3,5	16,84	5,9	42,10	8,3	67,37	10,7	92,63
3,6	17,89	6,0	43,16	8,4	68,42	10,8	93,68
3,7	18,95	6,1	44,21	8,5	69,47	10,9	94,74
3,8	20,00	6,2	45,26	8,6	70,53	11,0	95,79
3,9	21,05	6,3	46,31	8,7	71,58	11,1	96,84
4,0	22,10	6,4	47,37	8,8	72,63	11,2	97,89
4,1	23,16	6,5	48,42	8,9	73,68	11,3	98,95
4,2	24,21	6,6	49,47	9,0	74,74	11,4	100,00

Diese berechneten Werthe weichen, nach Gay-Lussac's Angabe, niemals über ein Hundertel von einander ab, doch ist wohl zu bemerken, dass sie nur gültig sind für die vorhin angeführten Umstände, d. h. nur für den Fall, dass man 50 Grm. des Gemisches in 200 Grm. Wasser, enthalten in einem Glasgefäße von angegebenem Gewicht und Rauminhalt, auflöst. Selbst wenn man auch das Salzgemisch und das Wasser in der angegebenen Menge anwendete, das Glasgefäß aber von anderer Größe und anderem Gewichte nähme, würde die Temperaturerniedrigung eine andere werden, als sie in der Tafel aufgeführt ist. Die Temperatur des Wassers, worin man das Gemisch auflöst, ist auch wohl nicht ohne Einfluss; Gay-Lussac nimmt sie immer = 20°,4 C.

Ueberhaupt wird zu dieser Untersuchung erfordert: 1) dass man ein sehr empfindliches Thermometer habe, woran noch Zehntel-Grade mit Leichtigkeit abzulesen sind; 2) dass man das Gemisch von beiden Chloriden sehr fein pulvere, damit es sich möglichst rasch in Wasser löse; 3) dass man das Glasgefäß nur am Halse anfasse, damit die Wärme der Hand nicht auf die Temperatur des Wassers einwirke.

Das Verfahren ist dann folgendes. In einem Glaskolben von 185 Grm. Gewicht und 330 Grm. Wasser Rauminhalt wäge man 200 Grm. Wasser ab, setze das Thermometer hinein, und gebe dem Ganzen genau die Temperatur 20°,4 C. Hierauf schütte man 50 Grm. des wohl getrockneten und fein gepulverten Gemisches der Chloride hinein, schwenke das Gefäß, am Halse gehalten, rasch herum und beobachte das Thermometer. Wenn das Gemisch gelöst ist und das Thermometer seinen tiefsten Punkt erreicht hat, ist die Beobachtung beendigt. Wäre das Thermometer bis auf 12°,8 gesunken, so würde die Temperaturerniedrigung

20°,4 — 12°,8 = 7°,6 nach obiger Tafel anzeigen, dass 60 pCt. Chlorkalium, also 40 pCt. Chlornatrium, im Gemenge enthalten wären.

Zur Anstellung des ganzen Versuchs sind kaum 10 Minuten erforderlich. Dies Verfahren ist besonders vortheilhaft bei der Fabrikation von Salpeter und von Alaun (*Annal. de chim. et de phys.*, T. XII. 14. u. T. XXXIX. 356.).

Einleuchtend ist, dass man auf ähnliche Weise, wie bei der Gay-Lussac'schen Methode die Temperaturerniedrigung zur Bestimmung der Zusammensetzung eines Gemisches benutzt werden, auch eine Temperaturerhöhung zu demselben Zweck anwenden könne, sobald das Gemisch von der Art ist, dass es sich beim Vermischen mit Wasser erwärmt. Dies ist z. B. der Fall, wenn Weingeist mit Wasser vermischt wird. Der Engländer William Black hat daher ganz kürzlich diese Eigenschaft als alkoholometrisches Mittel vorgeschlagen. Schwerlich dürfte indess diese Methode Vorzüge haben vor der hydrometrischen, zumal Black selbst gefunden, dass die Wärmeentwicklung, welche beim Vermischen mit Wasser stattfindet, zwar mit dem Alkoholgehalt wächst, aber nur bis zu einem gewissen Punkt, und dann wieder abnimmt, so dass absoluter Alkohol nicht die größte Erwärmung giebt. Wir glauben daher auch, der weitem Erwähnung dieser übrigens von ihrem Urheber noch nicht einmal gehörig ausgearbeiteten Methode überhoben seyn zu können. Sollte es geschehen, wie es nach Black's Aeußerung zuweilen in England der Fall zu seyn scheint, dass man einem Weingeist durch Zusatz von Zucker ein größeres specifisches Gewicht ertheilte, vielleicht um die Steuerbeamten zu hintergehen, so würde sich eine solche Verfälschung wohl leichter, als durch den Gebrauch des Thermometers, entdecken lassen (*Thomson Records of General Science*, Dec. 1836, p. 464.).

P.

Anatas (Octaëdrit. — *Titane anatase*). Ein zum pyramidalen oder viergliedrigen System gehöriges Mineral, welches in kleinen Kristallen sich vorfindet, die Quadratoctaëder sind, deren Randkanten Winkel von 136° 22' und deren Seitenkanten Winkel von 97° 56' haben. Häufig sind die Kristalle sehr verlängert, daher der Name des Minerals, von *ἀνάτασις*, Erhöhung. Es ist diamantglänzend, durchscheinend bis undurchsichtig, gelblichgrau, honiggelb, hyacinthroth, nelkenbraun und eisenschwarz gefärbt; seltener erscheint es von dunkelhimmelblauer oder indigblauer Farbe. Es ist deutlich spaltbar, parallel den Flächen des angeführten Octaëders, härter als Apatit, und hat ein specifisches Gewicht = 3,82. Der Bruch ist muschlich und das Pulver farblos. Vor dem Löthrohr ist es unschmelzbar. Nach der Analyse von Vauquelin *) ist es als mehr oder weniger reine Titansäure = TiO_2 zu betrachten. Der Anatas findet sich, in einzelnen Kristallen aufgewachsen, im Urgebirge; so, begleitet von Bergkristall, Epidot, Axinit, Adular u. s. w., zu Oisans im Dauphiné; in Thonschiefer in Norwegen; in Glimmerschiefer im Val Maggia in der Schweiz u. s. w. Der Anatas ist 1783 vom Grafen Bournon entdeckt.

Anatrum. Veralteter Name für Glasgalle (s. diese); auch wohl für Borax, Salpeter und Smalte. P.

Anatta ist, wie Achioti, Anotto, Attalo, Orenetto, Or-

*) *Annal. de chim.*, T. XLII. p. 72.

notto, Rucu (Roucou), Uruku, Terra Orellana, eine jetzt, wenigstens in Deutschland, selten übliche Benennung für den Orlean (s. diesen) P.

Anbeizen oder Beizen (Mordancer). Ein bei mehreren technischen Operationen, z. B. bei dem Färben, dem Holzvergolden, der Weißblechfabrikation u. s. w. vorangehender Process, welcher die Ausführung des Hauptprocesses vermittelt.

In der Färbekunst heißt Anbeizen das Tränken der zu färbenden Stoffe (Wolle, Seide, Baumwolle, Leinen) mit der Beize (siehe diese), wodurch dieselben zur Aufnahme der Farbstoffe oder Pigmente geschickt gemacht werden. Es haben nämlich die Pigmente eine sehr ungleiche Verwandtschaft zu der thierischen und pflanzlichen Faser. Einige verbinden sich geradezu mit ihnen, andere dagegen, wenigstens dauerhaft, nur durch Vermittlung eines Hilfsstoffs. Jene werden, nach Bancroft's Vorschlag, substantive genannt, diese dagegen adjective. Zu jenen gehören, für die Wolle, unter anderen: Indigo, Orlean, Orseille, Persio und Krapp, zu diesen: Cochenille, der Farbstoff des Gelb-, Roth-, und Blauholzes, u. a. m. Zur Aufnahme der letzteren bedürfen die Faserstoffe der vorherigen Imprägnation mit einer Beize. Die Beizen sind sehr mannichfaltig, und ihre Wahl richtet sich sowohl nach dem Pigment und nach dem Stoff, auf welchem dasselbe befestigt werden soll, als auch nach dem Farbenton, welchen man erzielen will. Am häufigsten wird eine Alaunlösung, mit oder ohne Zusatz von Weinstein, angewandt, und daher heißt das Anbeizen auch wohl Alaunen. Baumwolle und Leinen, welche die Alaunlösung für sich nur sehr locker binden, werden, zur vermehrten Befestigung derselben, vorher mit einem Absud von Galläpfeln behandelt, oder gallirt und dann nass alaunt. Wird Siedhitze beim Anbeizen gebraucht, so nennt man es Ansieden. Das Weitere siehe unter Färben, Vergolden, Verzinnen. P.

Anchusasäure. Der rothe Farbstoff aus der Wurzel der falschen Alkanna (*Anchusa tinctoria*); zuerst von John dargestellt (dessen chem. Schr. IV. 84. und Pseudoalkannin genannt), genauer untersucht von Pelletier (*Journ. de Phys.*, T. LXXIX. p. 278. und *Ann. de chim. et de phys.*, T. LL. p. 182.). Nach Letzterem erhält man ihn, entweder indem man die Wurzel siedend mit absolutem Alkohol auszieht, die erhaltene Tinctur eintrocknet und den Rückstand mit Aether auszieht, oder wenn man die Wurzel geradezu mit Aether auszieht. In beiden Fällen hat man die ätherische Lösung einzutrocknen.

Eigenschaften (nach Pelletier). Dunkelroth, unkristallinisch, von harzigem Bruch, am Licht unveränderlich, bei 60° C. erweichend, in höherer Temperatur unverändert sublimirbar, dabei in violetten, einigermaßen dem Jod ähnlichen, außerordentlich stechenden Dämpfen aufsteigend, welche sich beim Erkalten zu sehr leichten Flocken verdichten. In noch stärkerer Hitze zersezend.

Unlöslich in Wasser, löslich dagegen in Alkohol und noch leichter in Aether, auch in Terpentinöl und fetten Oelen. Die schön carmoisinrothe alkoholische Lösung verändert am Licht ihre Farbe und wird, wenn concentrirt, durch Wasser gefällt. Die ätherische Lösung, ebenfalls schön roth, wird durch Kochen mit Wasser in Blau und Grün umgewandelt. Dieselbe Veränderung erleidet der Farbstoff durch Kochen für sich mit Wasser.

Chlorgas in seine alkoholische Lösung geleitet, zersetzt ihn; mit concentrirter Salpetersäure behandelt, wird er gleichfalls zersetzt, dabei viel Kleesäure und etwas bittere Substanz liefernd. Verdünnte Salpetersäure und Salzsäure sind ohne Wirkung. Concentrirte Schwefelsäure löst ihn, nach John, mit amethystrother Farbe.

Die alkoholische Lösung wird gefällt von salzsaurem Zinn carmoisinroth, von Bleiessig schön blau, von Eisensalzen dunkelviolet, von Quecksilberchlorid fleischfarben, nicht gefällt dagegen (nach John) von Barytsalzen, Silbersalzen und von salpetersaurem Quecksilber.

Mit Kali, Natron, Ammoniak, Kalk, Baryt, Strontian und Talkerde giebt der Farbestoff salzartige Verbindungen von blauer Farbe, die sich (besonders das Talkerdesalz) in Alkohol und Aether lösen, doch weniger, als in Wasser. Pelletier rechnet ihn daher zu den fetten Säuren.

Ihre Zusammensetzung ist, nach Pelletier:

	gefunden	berechnet	Atome
Kohlenstoff	71,178	71,23	17
Wasserstoff	6,826	6,84	20
Sauerstoff	21,996	21,91	4

P.

Andalusit (*Feldspath apyre; Andalusite*). Ein nach seinem Vorkommen in Andalusien benanntes Mineral, welches in Kristallen erscheint, die einer geraden rhombischen Säule von $91^{\circ} 33'$ entsprechen, folglich dem prismatischen oder zwei- und zweigliedrigen Systeme angehören. Es ist meist nur an den Kanten durchscheinend, schwach glasglänzend und fleisch- bis pfirsichblüthroth, seltener violblau gefärbt; härter als Quarz, und hat ein specif. Gewicht = 3,1 bis 3,2. Strich und Pulver sind farblos. Vor dem Löthrohr verhält es sich unerschmelzbar. Nach Buchholz*) besteht es aus 36,5 Kieselerde, 60,5 Alaunerde und 4,0 Eisenoxyd, was genähert der Formel $3\text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{SiO}_3$ entspricht. — Der Andalusit findet sich nur im Urgebirge, namentlich im Granit zu Lisens in Tyrol, Banffshire in Schottland, auf Elba u. s. w.; im Gneiß zu Harzgau in der Oberpfalz, Iglau in Mähren, Schottland u. s. w.; im Glimmerschiefer zu Freiberg in Sachsen, Landeck in Schlesien, Dartmoor in Devonshire u. s. w. Der Andalusit kommt häufig auch von grauer Farbe vor, und hat dann eine weit geringere Härte. Mohs betrachtet diese Kristalle als Afterkristalle des Cyanits in der Form von Andalusit, was auch dadurch wahrscheinlich wird, dass er in diesem Zustande aus kleinen stänglichen Zusammensetzungsstücken zu bestehen scheint. Vom Cyanit (nach Arfvedson = $\text{SiO}_3 \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$) enthält er ungefähr 83 pCt.; die übrigen 17 pCt. sind einfach-kieselsaures Kali.

Andronia. So nannte Winterl, weiland Professor der Chemie und Botanik zu Pesth (gestorb. 24. Nov. 1809), einen von ihm vermeintlich in der Pottasche und der Holzkohle entdeckten elementaren Stoff, dem er, wie einem andern, Namens Thelyke, den er in den schwereren Marmorarten aufgefunden haben wollte, höchst wunderbare Eigenschaften beilegte, von dem indess die Untersuchungen Buchholz's (Gehlen's Journ. d. Phys. u. Chem. [1807], Bd. III. S. 336) und Vauquelin's (Gilbert's Annalen, Bd. XXXIII. S. 451) erwiesen

*) Schweigg. Journ., Bd. XXV. S. 113.

haben, dass er nichts Anderes war, als ein Gemenge von Kieselerde, Thonerde und Kalk.

Die angebliche Entdeckung jener Stoffe stand in genauer Verbindung mit einer eigenthümlichen chemischen Theorie, welche Winterl in verschiedenen Schriften (*Proclusiones ad chemiam saeculi decimi noni*, Budae 1800; *Accessiones novae ad proclusionem suam primam et secundam*, Budae 1803; Darstellung der vier Bestandtheile des anorganischen Reichs, aus dem Lateinischen übersetzt von Dr. Schuster, Jena 1804; System der dualistischen Chemie, dargestellt von Schuster, Berlin, 1807, 2 Bde.; — Gehlen's Journ. [1808], Bd. VI. S. 1 und 201.) auseinandergesetzt hat, welche zwar Nachdenken verräth, aber so viel Unbegründetes und Ungereimtes enthält, dass sie längst mit Recht in Vergessenheit gerathen ist, und heut zu Tage nur noch in so fern Erwähnung verdient, als sie einst viel Aufsehen erregt hat. Die zahlreichen Verhandlungen über diesen Gegenstand in den damaligen Zeitschriften, namentlich denen von Gilbert und Gehlen, sind unerfreuliche Denkmäler einer Zeit, welche, durch vorwaltenden Hang zu wilden Speculationen, eine ziemlich unfruchtbare für die Chemie in Deutschland genannt werden muss.

P.

Aneignung (*Appropriatio*) nannten die älteren Chemiker den Fall, wo zwei Körper sich nur zu einem homogenen Ganzen vereinigen, wenn der eine von ihnen vorher mit einem dritten Körper verbunden worden ist. Die Ursache eines solchen Falles, zu denen z. B. die Löslichkeit der Thonerde in Wasser nach ihrer Verbindung mit Schwefelsäure gehören würde, nannten sie aneignende oder vermittelnde Verwandtschaft (*Affinitas approximans, appropriata* oder *adjuta; Affinité d'intermède*).

P.

Anemon, Anemonin, Anemoneum, Anemonen- oder Pulsatillenkampher. Ein in dem Kraut, nicht in der Wurzel, der *Anemone Pulsatilla, pratensis* und *nemorosa* (L.) enthaltener scharfer Stoff, entdeckt schon 1779 von Heyer (Grell's chem. Journ., Bd. II. S. 102. u. dess. Neue Entdeck., Bd. IV. S. 42.), näher untersucht von Vauquelin und Robert (*Journ. de Pharm.*, Bd. VI. S. 229., oder Trommsdorff's N. Journ., Bd. V. St. 1. S. 365.), und zuletzt von Schwarz (Geiger's Magaz., Bd. X. S. 188. u. Bd. XIX. S. 167), aber dessungeachtet noch in einigen wichtigen Beziehungen nicht genau bekannt.

Wenn das frische und zerstampfte Kraut jener Anemonenarten mit Wasser destillirt, von dem Destillat wieder ein Theil abgezogen, und das Rectificat an einen kühlen Ort gestellt wird, so scheiden sich aus dieser sehr beissend schmeckenden Flüssigkeit zwei Substanzen aus, eine kristallinische und eine pulverförmige. Erstere ist das Anemon, letztere die Anemonsäure, welche sich, vermöge ihrer Unlöslichkeit in siedendem Alkohol, von dem ersteren trennen lässt.

Eigenschaften des Anemon. Weifs, in Blättchen und Nadeln kristallisirend, schwerer als Wasser, in gewöhnlicher Temperatur geruchlos, anfangs geschmacklos, hinterher aber anhaltendes Brennen erregend und die Zunge auf mehre Tage ganz unempfindlich machend. Wirkt giftig. Schmilzt leicht in der Wärme und verflüchtigt sich, unzersetzt und ohne Rückstand, in stechend riechenden, Augen und Nase heftig angreifenden Dämpfen. In Wasser und kaltem Weingeist wenig

öslich, leicht aber in heißem Weingeist, und daraus beim Erkalten krystallisirend. Auch in Terpenthinöl löslich.

Wird das concentrirte wässerige Destillat des Anemonenkrauts mit Aether geschüttelt, und dieser, nach seiner Abscheidung, in gewöhnlicher Temperatur freiwillig verdunsten gelassen, so bleibt, nach Schwarz, ein Oel von überaus scharfem Geschmack und Geruch zurück, welches nicht sauer reagirt. An der Luft, für sich oder in Wasser gelöst, säuert es sich aber, und geht dabei in Anemon und Anemonsäure über. Die Beziehungen dieses Anemonöls zu den beiden letzten Stoffen sind aber noch nicht gehörig untersucht. Nach einigen Versuchen von Schwarz, worin dem Anemon, durch Behandlung mit Aether, Anemonöl entzogen wurde, während, wie es scheint, Anemonsäure zurückblieb, sieht es fast aus, wie wenn, was auch Schwarz's Meinung ist, das Anemon eine Verbindung von dem Oel und der Säure wäre. Die Mangelhaftigkeit der Untersuchung lässt kein bestimmtes Urtheil fassen.

Ein gleicher oder ähnlicher Stoff, wie das Anemonöl oder Anemon, scheint es zu seyn, vermöge welcher verschiedene Pflanzen, und zwar nur im frischen Zustande, bei der Destillation mit Wasser, wenn diese in gut verklebten Gefäßen vorgenommen wird, ein sehr scharfes Destillat liefern, welches an der Luft seinen brennenden Geruch und Geschmack verliert. Solches ist, nach Braconnot (*Annal. de chim. et de phys.*, T. VI. p. 134.) der Fall mit dem Splinte junger Zweige von *Clematis Vitalba*, *Viticella*, *erecta*, *orientalis* und besonders *Flammula*, weniger mit *C. integrifolia* und *florida*, ferner mit dem Kraut von *Ranunculus Flammula*, *Lingua* und *acris*, mit den Stängeln und Bulben von *R. bulbosus*, nicht aber mit *R. lanuginosus*, *auricomus*, *phylonotus*, *repens* und *Ficaria*. Auch *Arum maculatum*, *Scilla maritima*, *Polygonum Hydropiper*, verschiedene Species von *Rhus* liefern dergleichen Destillate. P.

Anemonsäure. Schon vor Heyer von Grofsmann bemerkt und neuerdings von Schwarz untersucht, ist, nach Letzterem, der Stoff, welcher sich neben Anemon (s. dies.) aus dem über Anemonkraut abgezogenen Wasser nach einigen Wochen als ein weißes Pulver ausscheidet und von dem Anemon durch Sieden mit Alkohol, worin er unlöslich ist, befreit werden kann. Nach den letzten Untersuchungen von Schwarz (*Geiger's Magaz.*, Bd. XIX. S. 168.) ist der weiße pulverförmige Niederschlag aus dem Wasser von der *Anemone nemorosa*, nachdem er abfiltrirt, durch 24stündiges Liegen an der Luft von seinem heftigen Geruch und Geschmack (vermuthlich von beigemengtem Anemonöl herrührend) befreit, und nun zwischen Fließpapier schwach gepresst worden, noch nicht reine Anemonsäure, sondern diese verbunden mit einer flüchtigen Säure, die vielleicht nichts als Essigsäure ist, die Schwarz aber für eigenthümlich hält und flüchtige Anemonsäure nennt. Von letzterer kann die nicht flüchtige Anemonsäure durch Auskochen mit Wasser oder durch gelindes Erwärmen befreit werden.

So dargestellt, hat die nicht flüchtige Anemonsäure, nach Schwarz, folgende Eigenschaften: Nicht weiß, sondern hellgelb, pulverförmig, leicht, geruch- und geschmacklos, sehr wenig in kaltem Wasser löslich, in kalter Lackmustinctur roth werdend, mit derselben gekocht aber sich wieder entfärbend und die Tinctur rothfärbend. Unlöslich in Alkohol

und Aether. In der Hitze nicht flüchtig, vielmehr sich zersetzend, viel Rückstand lassend, bei Zutritt der Luft verbrennend. Am meisten charakteristisch ist ihr Verhalten gegen Alkalien. Kalilösung färbt die Säure dunkelorange und löst dabei einen Theil mit gelber Farbe, den Säuren mit gelblichweisser Farbe niederschlagen. Der ungelöste Rückstand enthält Kali. Aehnlich verhalten sich Natronlauge, Barytwasser, Kalkwasser, Ammoniakflüssigkeit, einfach und doppelt kohlen-saures Kali.

Nach Schwarz bildet sich diese Anemonsäure aus dem Anemonwasser, welches eine Auflösung des Anemonöls in Wasser wäre, durch Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft, eben so wie die flüchtige Anemonsäure, deren Eigenthümlichkeit aber nicht erwiesen ist. Ueberhaupt macht die ganze Untersuchung über diese angeblichen Säuren und das Anemon eine gründliche Wiederholung und Prüfung sehr wünschenswerth.

P.

Anfrischen s. Frischen.

Angelicabalsam. Das Weichharz aus der Wurzel von *Angelica Archangelica*; es wird erhalten, indem man diese mit absolutem Alkohol auszieht, den Auszug eindickt, den Extract mit Wasser auswäscht und darauf mit Aether behandelt. Dieser, abgedampft, giebt das Harz. Es ist schwarzbraun, syrupsdick; riecht stark und angenehm nach *Angelica*, schmeckt anfangs bitterlich, dann brennend gewürzhaft, im Halse kratzend. Löst sich leicht in Weingeist, Aether, Terpenthinöl, Mandelöl und in erwärmter Kalilauge, giebt mit Ammoniakflüssigkeit ein Liniment und löst sich in Vitriolöl, vermuthlich nicht unzersetzt. Dies Harz beträgt 6,02 pCt. der Wurzel, die, nach Buchholz und Brandes, außerdem in 100 enthält: etwa 0,70 ätherisches Oel, 26,40 Extractivstoff, 31,75 Gummi, 5,40 Stärkmehl, 8,60 Holzfaser, 0,66 eigenthümlicher Stoff (?), 0,97 Eiweißstoff und 17,50 Wasser, abgerechnet 2 Verlust (Trommsdorff, N. Journ., Bd. I St. 2. S. 185). — Auch John hat die Wurzel zerlegt (Chem. Schrift, Bd. IV. S. 121).

P.

Angusturin, Galipein, Cusparin. Ein noch fraglicher Stoff in der echten Angusturarinde, die von *Cusparia febrifuga* (Humb.) oder *Galipea officinalis* (Hancock) abstammt. Siehe Cusparin. Die unächte Angusturarinde, von *Brucea ferruginea* herkommend, enthält das Alkaloid Brucin (s. dieses).

P.

Anhydrit (*Anhydrite*. — *Chaux anhydro-sulfatée*. — *Anhydrous Gypsum*; — vormal's auch Muriacit, Karstenit). Ein Mineral, welches, doch selten, in Kristallen auftritt, die einer rechteckigen Säule entsprechen, und daher dem prismatischen oder zwei- und zweigliedrigen Systeme angehören; häufig hingegen findet es sich massig, und dann von blättrigem, strahligem, körnigem oder dichtem Gefüge. Es ist härter als Kalkspath und hat ein spec. Gewicht = 2,899. Der Bruch des Anhydrits mit blättrigem Gefüge ist regelmässig nach drei zu einander senkrechten Richtungen. Vor dem Löthrohr zerknistern kleine Stückchen des Minerals anfänglich, und schmelzen später bei starkem Feuer zu weissem Email. Nach den Analysen von Klaproth*), Vau-

*) Beiträge, I. 307, IV. 224.

quelin, Stromeyer *) u. A. ist der Anhydrit wasserfreier schwefelsaurer Kalk = $\text{CaO} + \text{SO}_3$, daher auch sein Name von *ἀνυδρος*, wasserlos. Der Anhydrit findet sich stets nur in secundärem Gebirge, namentlich in Steinsalz und älterem Gypsgebirge; so zu Hall in Tyrol, Salzburg, Berchtesgaden, Lüneburg, Bex in der Schweiz, Sulz am Neckar, Osterode am Harz u. s. w. Zu Vulpino unfern Bergamo findet sich ein quarzhaltiger körniger Anhydrit, der Vulpinit (*Chaux anhydro-sulfatée quarzifère*). Im Salzthon des Steinsalzgebirges Wielitzka findet sich ein derber hellgrauer Anhydrit in darmförmig gewundenen Lagen, den man Gekrösstein genannt hat. Der spathige Anhydrit von Pesey soll vorzugsweise die Eigenschaft besitzen, durch Aufnahme von Wasser aus der Luft, und ohne dabei sein Gefüge einzubüßsen, sich in wasserhaltigen schwefelsauren Kalk umzuwandeln (s. Afterkristalle). Der Anhydrit lässt sich auch künstlich erzeugen durch Schmelzen von wasserhaltigem schwefelsauren Kalk im Porcellan-Ofenfeuer (Pogg. Ann., Bd. XI., 351.).

Anil, Anileira. Synonyme für Indigo (s. dies.).

Animalisation. Der noch sehr dunkle Process des thierischen Lebens, wodurch die genossenen Nahrungsmittel in Bestandtheile des thierischen Körpers umgewandelt werden. (S. Verdauung.) P.

Animeharz. Es giebt deren zweierlei: amerikanisches und orientalisches. Das erstere, welches, der gewöhnlichen, aber nicht ganz verbürgten Annahme nach, von der *Hymenaea Courbaril*, einem in Westindien und Brasilien wachsenden Baum, durch Einschnitte in die Zweige und den Stamm als Exsudation gewonnen, und deshalb auch Courbarilharz genannt wird, bildet im reinsten Zustande blassgelbe Stücke von glasigem Bruch und bestäubter Oberfläche, dem Weihrauch ähnlich, erweicht schon im Munde, schmeckt wie Mastix und riecht angenehm, besonders beim Erhitzen, daher es zum Räuchern, und jetzt nur dazu, benutzt wird. Es verbrennt mit lebhafter Flamme und hat ein specifisches Gewicht von 1,028 nach Brisson, von 1,0322 nach Paoli. Baumöl und Lavendelöl lösen es in der Wärme. Siedender Alkohol löst es gänzlich und die Lösung röthet Lackmus, obwohl das Harz dem siedenden Wasser nicht merklich Säure abtritt. Kalter Alkohol zerlegt es in zwei Harze. Das lösliche davon beträgt etwa 54,3 pCt. und hat im Allgemeinen die Eigenschaften des ganzen Anime. Das nicht oder schwer lösliche, welches sich beim Sieden mit Alkohol löst, beim Erkalten aber größtentheils wieder daraus niederschlägt, macht ungefähr 42,8 pCt. aus und trocknet an der Luft zu einer schwach riechenden, geschmacklosen Masse aus, die leichter als Wasser ist. Ausserdem enthält das Anime aber 2,4 pCt. ätherisches Oel, welches es beim Erhitzen für sich oder mit Wasser abgiebt. Eine braune Art des amerikanischen Anime hat nur ein specifisches Gewicht = 1,0781, erweicht nicht im Munde und löst sich gänzlich in Alkohol. Uebrigens gleicht es dem gelben Anime darin, dass es sich mit Vitriolöl gelb, gelbroth, und zuletzt dunkelroth färbt, auch von erhitzter Salpetersäure nicht zersetzt wird (?).

Das orientalische Anime, welches, nach Guibourt, gar nicht mehr, und das äthiopische, welches nur selten noch im Handel vor-

*) Schweigger's Journ., Bd. XIV. 375.

kommt, hat ein specifisches Gewicht von 1,0272 und scheint ein Gemenge von zwei Harzen, einem blassgelben, spröden, im Munde nicht erweichenden, und einem rothgelben, weniger harten. Es enthält kein schwerlösliches Harz und seine alkoholische Lösung röthet das Lackmus weniger. Wird selbst bei seiner Schmelzhitze nicht von Salpetersäure zersetzt. (Paoli in Trommsdorff's N. Journ., Bd. IX., St. 1. S. 40 und 61.)

P.

Animin. Eins von vier Alkalien, welche Unverdorben im sogenannten Dippel'schen Oele, dem rectificirten Thieröl (siehe dieses), aufgefunden hat.

P.

Anion. Ein von Faraday auf Veranlassung seiner neuen Ansichten über die Wirkungsweise der Volta'schen Säule gebildeter Ausdruck. Körper, welche direct von dem elektrischen Strom in ihre Elemente zerlegt werden, nennt er Elektrolyte (von *ἤλεκτρον* und *λύω*, ich löse,) und ihre Elemente Ionen. So ist Wasser ein Elektrolyt, und seine Ionen sind Sauerstoff und Wasserstoff. Dasjenige Ion, welches nach bisheriger Terminologie der elektro-negative Bestandtheil genannt werden würde, heist Faraday Anion (*ἄνιον*, das Hinaufgehende), das andere heist er Kation (*κατίον*, das Hinabgehende). Der Sauerstoff ist also das Anion des Wassers, der Wasserstoff das Kation desselben. Was die Veranlassung zu diesen Namen betrifft, siehe zunächst Anode.

P.

Anisöl. Aetherisches Oel aus dem Samen von *Pimpinella Anisum* L.; gelblich, etwas dicklich, gewürzhaft riechend, milde, süßlich, angenehm gewürzhaft schmeckend, Lackmus nicht röthend. Mischt sich mit kaltem Alkohol von 0,806 specifischem Gewicht in jedem Verhältniss, löst sich bei 25° C. in 2,4 Th. Weingeist von 0,84 specif. Gew. Bei 15°,5 C. hat sein Dampf die Spannung = 1,5 Millimeter Quecksilber. Sein specifisches Gewicht beträgt nach

Saussure bei 25° C. . . . 0,9875

Martius - - - . . . 0,9853 (alt)

- - - . . . 0,979 (frisch)

Tremlich - 17°,5 C. . . . 0,991

Chardin - 25° C. . . . 1,075

Es besteht aus zwei Oelen, einem *Elaeopten* und einem *Stearopten*. Letzteres beträgt für gewöhnlich ungefähr ein Viertel vom Gewicht des Oels, und scheidet sich bei 10° C. und darunter in weissen Kristallblättchen ab. Es giebt indess Anisöl, welches, nach Blanchet und Sell, unter allen Verhältnissen flüssig bleibt, und demnach nur sehr wenig Stearopten enthalten kann. Das Anisöl absorbirt, wie alle ätherischen Oele, Sauerstoff aus der Luft, nimmt dabei an Gewicht zu und wird dickflüssig, verliert aber merkwürdiger Weise dabei mit der Zeit die Fähigkeit, Kristalle (Stearopten) abzusetzen. Zuweilen scheint es diese Fähigkeit auch durch ganz unbekannte Umstände einzubüßsen (Brandes Arch., Bd. IX. S. 201.). Es absorbirt Ammoniakgas, 10 Maafs bei 25° C., auch Chlorwasserstoffgas unter Bräunung, aber ohne Bildung von festem Kampher. Giebt mit rauchender Salpetersäure vermischt, unter Aufschäumung und Entwicklung angenehm riechender Dämpfe, ein orange-farbenes, weiches, einigermassen nach Anisöl riechendes Harz, auch

Oxalsäure oder, wie Grothufs angiebt, Benzoësäure. Durch concentrirte Schwefelsäure wird es unter starker Erhitzung sogleich verdickt.

Nach Blanchet und Sell (*Ann. der Pharm.*, Bd. VI. S. 283.) besteht das gewöhnliche, sehr viel Stearopten enthaltende, gelbgefärbte, durch Chlorcalcium entwässerte Anisöl in 100 aus: Kohlenstoff 81,35, Wasserstoff 8,55, Sauerstoff 10,10. P.

Anisstearopten (Aniskampher). Man erhält es, indem man das bis 0° C. erkaltete Anisöl mehrmals zwischen Fließpapier auspresst. Um es indess ganz von dem flüssigen Theil (dem Elaeopten) des Oels zu befreien, muss man es wiederum in erwärmten 90procentigen Alkohol lösen und, nachdem es beim Erkalten aus diesem herauskristallisirt ist, abermals zwischen Fließpapier trocknen und durch gelindes Schmelzen vom Weingeist befreien.

So erhalten, stellt es perlmutterglänzende Kristallblättchen dar, ist schwerer als Wasser, schmilzt bei + 16° C., siedet bei 220° C., ohne sich zu zersetzen, ist flüchtiger, aber schwerlöslicher in Weingeist, als das Elaeopten, erleidet im starren Zustande keine Veränderung an der Luft, erfährt aber im flüssigen Zustande dieselbe Zersetzung, wie das ganze Anisöl (Blanchet und Sell).

Am blos durch Auspressen vom Elaeopten getrennten Stearopten fand Saussure folgende Eigenschaften auf: Weiß, körnig, hart wie Zucker, leicht zu pulvern. Specifisches Gewicht des starren bei 12° C. = 1,044, des geschmolzenen bei 25° C. = 0,9849, bei 50° C. = 0,9669, bei 94° C. = 0,9256 (das specif. Gew. des Wassers bei 12° C. = 1); Dampfspannung bei 15,5° C. = 1 Millimeter Quecksilber. Löst sich bei 10° C. in 4 Th., bei 15° C. in 0,6 Th. Alkohol von 0,806 specif. Gew. auf. Im starren Zustande bleibt es in Sauerstoff unverändert; in der Sonnenwärme geschmolzen und in einer dünnen Schicht mit diesem Gase stehen gelassen, absorhirt es aber das 156fache seines Volums von demselben, dabei das 26fache seines Volums an Kohlensäure bildend. Jetzt erstarrt es nicht mehr in der Kälte, und ist unlöslicher in Alkohol, als zuvor. — 1 Grm. Stearopten verschluckt bei 12° C. und 0,73 Met. Luftdruck 171 Kubikcentimeter Chlorwasserstoffgas, und bildet dann eine wasserhelle Flüssigkeit, welche aber nach einigen Stunden von selbst eine schönrothe Farbe annimmt, und nach einigen Tagen ein Drittel des absorbirten Gases wieder entweichen lässt. Wasser entfernt die rothe Farbe und verwandelt die Flüssigkeit in ein weißes, undurchsichtiges, dickes Gemisch. (*Ann. de chim. et de phys.*, T. XIII. p. 280.)

Zusammensetzung des reinen Stearopten nach Blanchet und Sell (*Ann. der Pharm.*, VI. 288.):

	Versuch	Rechnung	Atome
Kohlenstoff . . .	81,21	81,39	5
Wasserstoff . . .	8,12	7,96	6
Sauerstoff . . .	10,67	10,64	½

Dasselbe Resultat erhielt Dumas (*Ann. chim. phys.*, T. L. p. 234.) bei einem nicht umkristallisirten Stearopten, erklärlich, weil das ganze Anisöl, also auch das Elaeopten, gleiche oder fast gleiche Zusammensetzung wie das Stearopten zu haben scheint. P.

Ankerit. Ein zum Dolomit gehörendes Mineral, bestehend aus gleichen Atomen kohlen-sauren Kalks und kohlen-saurer Bittererde, welche

letztere zum Theil ersetzt ist durch kohlen-saures Eisenoxydul und kohlen-saures Manganoxydul. S. Dolomit. Lässt sich, nach Berthier (Pogg. Ann. Bd. 14. S. 103.), mit kohlen-saurem Natron zu einer kristallinischen Verbindung zusammenschmelzen. P.

Anlassen (*Recoquere. — Recuire, Recuit. — Tempering, Letting down*). Eine Operation, welche hauptsächlich mit dem Stahl vorgenommen wird und den Zweck hat, diesem von seiner Härte und Spröde, welche er durch das Härten (*trempe, hardening*), d. h. durch rasches Versetzen aus der Glühhitze in niedere Temperatur mittelst Eintauchung in eine kalte Flüssigkeit, erhalten hat, so viel zu nehmen, als gerade für einen bestimmten Zweck erforderlich ist. Dies geschieht, indem man den gehärteten Stahl bis zu einer gewissen Temperatur wieder erhitzt und dann langsam erkalten lässt. Je mehr ein Stahl von seiner Härte behalten soll, desto niedriger muss die Temperatur des Anlassens seyn, und umgekehrt je mehr Härte man ihm nehmen will, desto höher hat man diese zu wählen. Die niedrigste Temperatur des Anlassens, bei welcher Schneidwerkzeuge noch eine feste und haltbare Schneide bekommen, ist 420 bis 430° F.; sie dient für chirurgische Instrumente. Die höchste, etwa 600 bis 610° F., ist für Werkzeuge erforderlich, die, wie z. B. Sägeblätter, weniger Härte als vielmehr Zähigkeit und Elasticität verlangen. Um die richtige Temperatur des Anlassens besser zu treffen und der Stahlmasse gleichmäÙig mitzuthellen, bedient man sich seit den letzten Decennien der Bäder von heißem Oel oder einer geschmolzenen Legirung von Blei und Zinn in verschiedenen Verhältnissen. Gewöhnlich beurtheilt man den richtigen Grad des Anlassens aus den Farben, mit welchen der Stahl beim Erhitzen anläuft; allein obwohl diese in geübter Hand ganz sichere Anzeigen der erlangten Temperatur abgeben, sind sie doch keine nothwendigen Begleiter des Anlassens. (S. Anlaufen und Stahl.)

Das Anlassen wird auch bei anderen Metallen, z. B. Kupfer, Silber, Gold, angewandt, welche durch Hämmern oder Walzen gestreckt werden sollen und dabei einen bedeutenden Grad von Härte und Sprödigkeit erlangen, so dass sie ohne wiederholtes Anlassen bald aufhören würden, streckbar zu seyn, und Risse bekämen. Hier besteht das Anlassen in einem Ausglühen oder Erhitzen bis zur Kirschrothgluth, und es kann ihm rasches Abkühlen, durch Eintauchen in kaltes Wasser, folgen, da dies bei genannten Metallen keine Härtung bewirkt. Selbst das Eisen verlangt beim Strecken ein mehrmaliges Ausglühen.

Das Abkühlen des Glases in den Kühlöfen der Glashütten ist ein dem Anlassen des Stahls ganz analoger Process (daher auch er im Französischen *Recuire* heißt), und unterscheidet sich von diesem nur dadurch, dass die Erhitzung, mittelst welcher man dem Glase die durch das Ausblasen und den schnellen Temperaturwechsel dabei erlangte innere Spannung seiner Theilchen wieder nimmt, größer ist und länger dauert. S. Glas. P.

Anlaufen nennt man, wenn ein Metall auf seiner vollkommen blanken Oberfläche sich mit einem dünnen Ueberzuge bekleidet, also vom Metallglanz verliert. Besonders gebraucht man dies Wort, wenn der Ueberzug farbiger Natur ist, wie beim Stahl, dessen Farben daher auch Anlauffarben genannt werden.

Wenn man blanken Stahl an der Luft allmählig immer stärker erhitzt, so wird er folgeweise blassgelb bei 430° F., strohfarben bei 450°, goldgelb bei 470°, braun bei 490°, purpurfleckig bei 510°, gleichförmig purpurfarben bei 530°, hellblau bei 550°, gesättigt blau bei 560°, dunkelblau fast schwarz bei 600° F. Da diese Farben also bei einer bestimmten Temperatur entstehen, so dienen sie dazu, den richtigen Grad des Anlassens aufzufinden. Blässgelb lässt man Lancetten an; strohfarben beste Rasirmesser, chirurgische Instrumente; goldgelb Rasirmesser von geringerer Güte, Federmesser; braun kleine Scheeren und Meißel; purpurfleckig Taschenmesser, Aexte; purpurfarben Tischmesser und grössere Scheeren; hellblau Klingen und Uhrfedern; vollblau feine Sägeblätter; schwarzblau grössere Stich- und Handsägen.

Indess sind diese Anlauffarben keine nothwendigen Begleiter des Anlassens. Wenn man das Erhitzen des Stahls im luftleeren Raume, in Wasserstoffgas oder in einem durch vorheriges Sieden von aller Luft befreiten Baumöl vornimmt, so erfolgt das Anlassen ohne Farbenbildung. Die Anlauffarben des Stahls entspringen demnach nur aus einer oberflächlichen Oxydation auf Kosten des Sauerstoffs der Luft, was auch daraus hervorgeht, dass bereits angelaufener Stahl beim Erhitzen in Wasserstoffgas seine Farbe wieder verliert. Die mannichfaltigen Farbennüancen, welche der Stahl beim Erhitzen an der Luft annimmt, werden nicht, wie man wohl ehemals glaubte, durch eben so viele besonders gefärbte Oxyde erzeugt, sondern sind von gleicher Natur mit den Farben der abschillernden Fenstergläser, der Seifenblasen u. s. w., hervorgerufen durch eine Interferenz des Lichtes, wozu die dünne und halbdurchsichtige Oxydschicht, je nach ihrer Dicke, die mit der Temperatur zunimmt, die geeigneten Umstände darbietet. S. Licht-Interferenz.

Beim Silber ist das Anlaufen Folge einer oberflächlichen Schwefelung.
P.

Anode. Nach den Ansichten, zu welchen Faraday durch seine neueren Untersuchungen über die Wirkungsweise der Volta'schen Säule gelangt ist, liegt die die chemische Zersetzung bedingende Kraft nicht an den Polen der Säule, sondern in dem zersetzenden Körper selbst, und die Begränzungsflächen, zu welchen, nach der gewöhnlichen Terminologie, der elektrische Strom hinein- und hinaustritt, sind die wichtigsten Orte der Action. Um diese Begränzungsflächen zu bezeichnen, denkt er sich den elektrischen Strom von Osten nach Westen oder mit der Sonne gehend, und nennt dann die östliche Fläche des zersetzten werdenden Körpers, zu welcher der Strom eintritt, die Anode (*ανα*, aufwärts, *ὁδος*, Weg; der Weg vom Sonnenaufgang), die westliche Fläche, zu welcher der Strom austritt, dagegen Kathode (*κατα*, niederwärts, und *ὁδος*; der Weg zum Sonnenuntergang). Die Anode ist das negative Ende des zersetzten werdenden Körpers, das, wo sich Sauerstoff, Chlor, Säuren u. s. w. entwickeln; die Kathode dagegen ist das positive Ende, wo Wasserstoff, Metalle, Alkalien u. s. w. ausgeschieden werden. Bei der gewöhnlichen Einrichtung der Volta'schen Säulen stehen Anode und Kathode des Körpers, welchen man zersetzen will, mit den Polen, d. h. mit den metallenen Enden der Säule, in unmittelbarer Berührung; sie brauchen dies aber nicht nothwendig, sondern können durch einen andern Körper, z. B. durch Wasser, davon getrennt seyn. Die Körper, welche den zu zersetzenden berühren, nennt Fa-

raday im Allgemeinen Elektrode (*ηλεκτρον* und *ἰσος*), mögen sie nun mit den Polen der Säulen zusammenfallen oder nicht. Weiteres hierüber unter Elektrizität, Volta'sche. P.

Anorthit (Christianit). Ein Mineral, welches G. Rose zuerst als eigenthümliche Gattung erkannte *). Es erscheint in kleinen wasserhellen oder weissen glasglänzenden Kristallen, die einer rhomböidischen Säule mit schief angesetzten Endflächen entsprechen, und dem tetartoprisatischen oder ein- und eingliedrigen Systeme angehören, dann aber auch in kristallinisch-körnigen Massen. Es hat die Härte des Feldspaths und ein spezifisches Gewicht = 2,65 bis 2,76. Ist deutlich spaltbar, parallel zweier der Seitenflächen, also in nicht rechtwinklichen Richtungen wie der Feldspath, daher sein Name von *ἄνορθος*, nicht rechtwinklich. Vor dem Löthrohr schmilzt es schwierig zu blasigem Email. Nach G. Rose besteht das Mineral aus 44,49 Kieselerde, 34,46 Alaunerde, 15,68 Kalkerde, 5,26 Magnesia und etwas Eisenoxydul. In einer späteren Analyse führt G. Rose noch 2 pCt. Kali an, die ihm bei der ersten entgangen waren. Der Anorthit findet sich in den Höhlungen von losen Dolomitblöcken am Monte Somma.

Anotto s. Anatta.

Anquicken s. Amalgamation.

Anschiefen s. Kristallisation.

Ansieden. So viel wie Anbeizen (s. dieses). Heißt auch das Zusammenschmelzen des Silbers mit Blei, um es auf der Kupelle abzutreiben. P.

Antalogen. Von Schweigger vorgeschlagener, aber nicht aufgenommener Name für das Jod, gebildet nach der Eigenschaft dieses, gegen Chlor (Halogen) positiv zu seyn. P.

Anthiarin. Name für den eigentlichen, aber noch nicht isolirt dargestellten Giftstoff des *Upas-Anthiar*. S. Upas. P.

Anthokyan, Blumenblau, s. Blau.

Anthophyllit (Strahliger Anthophyllit. — *Anthophyllite*, *Diallage métalloïde*). Ein nur in kristallinischen Massen von blättrigem oder strahligen Gefüge vorkommendes Mineral. Es ist meist nur durchscheinend, glas-perlmutterglänzend und von gelblichgrauer bis nelkenbrauner Farbe; daher sein Name, von *Anthophyllum*, Gewürznelke. Es findet sich bei Kongsberg und Modum in Norwegen, in Grönland, Altenthal in Tyrol, Regen in Baiern u. s. w. Es hat ein spezifisches Gewicht = 3,129, und ist härter als Apatit. Pulver und Strich sind weifs. Vor dem Löthrohr schmilzt es nur in sehr heftigem Feuer. Nach der Analyse von Vopelius (Pogg. Ann., Bd. XXIII. S. 355.) besteht der Anthophyllit (der von Kongsberg) aus: 56,74 Kieselerde, 13,94 Eisenoxydul, 24,35 Talkerde, 2,38 Manganoxydul und 1,67 Wasser, entsprechend der Formel: $\text{SiO} \cdot \text{FeO} + 2\text{SiO}_3 \cdot 3\text{MgO}$. Die Formel ist dieselbe, welche von Bonsdorff für die weisse Hornblende oder den Tremolit von Gulsjö aufgestellt hat, nur dass darin das Eisen-

*) Gilb. Annal., Bd. LXXIII. S. 197.

oxydul durch Kalk ersetzt ist *). Der Anthophyllit ist also nichts als Hornblende, und verhält sich zu dieser, wie der Hypersthen zu den gewöhnlichen Abänderungen des Augits. Damit stimmen auch die kristallographischen Eigenschaften des Anthophyllits.

Anthoxanthin, Blumengelb, s. Gelb.

Anthracit (Glanzkohle, Kohlenblende. — *Anthracite*. — *Blind-Coal*). Ein Mineral, das nur massig und mit derbem Gefüge, seltener mit schaliger oder stenglicher Absonderung sich findet. Es hat ein specifisches Gewicht von 1,4 bis 1,8, ist eisenschwarz bis graulich-schwarz von Farbe, fast metallisch-glänzend, undurchsichtig, spröde und von muscheligem Bruche. An der Luft erhitzt, verbrennt es langsam, ohne Flamme und Rauch, und hinterlässt nur wenige weifliche Asche, die vorzüglich aus Kieselerde, wenig Alaunerde und etwas Eisenoxyd besteht. Seine Bestandtheile sind daher hauptsächlich Kohlenstoff, weshalb es auch von vielen Mineralogen den Steinkohlen beigezählt wird. Der Anthracit findet sich vorzüglich auf Gängen und Klüften im Uebergangsgebirge; so im Alaunfels zu Wetzelstein bei Saalfeld, in der Grauwacke zu Fischnitz bei Gera u. s. w. Seltener findet er sich im Granit, wie zu Andreasberg am Harz, oder im Porphyr, wie zu Schönfeld, bei Frauenstein u. s. w. Da, wo der Anthracit in ausgedehnten Massen vorkommt, benutzt man ihn als Brennmaterial; er verlangt aber eine hohe Hitze. Die vorgebliche Schmelzbarkeit dieses Minerals (*Vanuxem* in Schweigg. Journ., Bd. XI. S. 87.) beruht auf Irrthum.

Anthracolith (*Anthraconit*) ist ein blätteriger oder dichter, durch Kohle schwarz gefärbter Kalkstein, der sich zu Andreasberg am Harze, Christiania in Norwegen, Andrarum in Schonen u. s. w. vorfindet.

Anthrakometer (Kohlensäuremesser). Ein Instrument, um die in der atmosphärischen Luft oder sonst einem Gase enthaltene Kohlensäure dem Volumen nach zu bestimmen. Das ursprünglich unter diesem Namen von A. v. Humboldt beschriebene Instrument (Gilb. Ann., Bd. III. S. 77.), bestehend aus einer getheilten und unten gekrümmten Glasröhre mit daran sitzender Kugel, worin die Absorption der Kohlensäure durch Ammoniakflüssigkeit oder Kalkwasser bewerkstelligt wurde, ist gegenwärtig durch diejenigen Apparate verdrängt, welche man in den Artikeln: Analyse, Eudiometrie beschrieben findet.

P.

Anthrazothionsäure. Veralteter Name für die Schwefelblausäure oder Schwefelcyanwasserstoffsäure.

P.

Antimiasmatisch, was Miasmen zerstört. Siehe Desinfection.

P.

Antimon (Spießglanz, Spießglas, Spießglanzkönig. *Stibium*; *Regulus antimonii*).

Zeichen: Sb. — Atomgewicht: 806,452.

Zusammensetzung der wichtigsten Antimonverbindungen:

	Formel	Atomgewicht	Metall	Metalloid
Antimonbromür	Sb ₂ Br ₆	4547,82	35,47	64,53
Antimonchlorid	Sb ₂ Cl ₃	3383,51	47,67	52,33

*) L. Gmelin fand auch 2 pCt. Kalk im Anthophyllit (Leonh. Handb. d. Orykt.).

	Formel	Atomgewicht	Metall	Metalloid
Antimonchlorür	$\text{Sb}_2 \text{Cl}_6$	2940,86	54,84	45,16
Antimonjodür	$\text{Sb}_2 \text{J}_6$	6351,40	25,39	74,61
Antimonige Säure	$\text{Sb}_2 \text{O}_4$	2012,90	80,13	19,87
Antimonoxyd	$\text{Sb}_2 \text{O}_3$	1912,90	84,32	15,68
Antimonperchlorid	$\text{Sb}_2 \text{Cl}_{10}$	3826,16	42,16	57,84
Antimonpersulfid	$\text{Sb}_2 \text{S}_5$	2618,73	61,59	38,41
Antimonsäure	$\text{Sb}_2 \text{O}_5$	2112,90	76,34	23,66
Antimonsulfid	$\text{Sb}_2 \text{S}_4$	2417,56	66,72	33,28
Antimonsulfür	$\text{Sb}_2 \text{S}_3$	2216,40	72,77	27,23

Das Antimon wurde im 15ten Jahrhundert bekannt; seine Darstellung, so wie die vieler seiner Verbindungen, beschrieb zuerst Basilius Valentinus; es findet sich in der Natur ziemlich häufig, zuweilen gediegen, meistens aber durch Schwefel vererzt.

Die üblichste Methode der Darstellung dieses Metalls ist die Reduction des Schwefelantimons durch metallisches Eisen. Diese Operation wird gewöhnlich in Tiegeln vorgenommen; entweder werden beide Materialien zusammengemischt, oder das Eisen wird zuerst bis zum Rothglühen gebracht und das Schwefelantimon dann hineingeschüttet. Die wohlgeflossene Masse wird ausgegossen, die Schlacke von Schwefeleisen von dem Metall getrennt und dieses umgeschmolzen, wobei sich noch etwas Schwefeleisen auf der Oberfläche abscheidet.

Das Eisen entzieht dem Schwefelantimon den Schwefel schon bei gewöhnlicher Rothglühhitze. Zur Abscheidung des Schwefeleisens von dem Metall ist, weil das specifische Gewicht beider nur wenig verschieden ist, die Vorsicht nöthig, dass man zu Ende der Operation Weisglühhitze giebt; es ist ferner unerlässlich, dass man genau das Verhältniss Eisen anwendet, welches zur Bildung des ersten Schwefeleisens FeS erforderlich ist. Dies beträgt auf 100 Th. Schwefelantimon 42 Th. Eisen; nimmt man mehr, so entsteht eine Legirung von beiden Metallen, welche sich theils mit der Schlacke, theils mit dem Regulus mengt. Je feiner das Eisen vertheilt ist, desto schneller geht die Reduction von statten und desto weniger Schwefelantimon verflüchtigt sich vor der Reduction (Berthier). Eine Verflüchtigung von Antimon ist bei diesem Verfahren unvermeidlich; meistens erhält man nur 50 — 55 pCt. Metall, und man verliert mithin 17 — 22 pCt. Man hat zu beachten, dass nur gefrischtes Eisen zu dieser Operation tauglich ist; das Roheisen verbindet sich nur sehr schwierig mit Schwefel, und bei seiner Anwendung bleiben Schlacke und Regulus gemengt mit einander.

Wenn man bei der Reduction Materialien zusetzt, die sich mit dem Schwefeleisen zu verbinden vermögen und es specifisch leichter und schmelzbarer machen, so erhöht sich die Ausbeute an Metall, und es wird die Zeit der Reduction, und mithin der Aufwand an Brennmaterial, vermindert. Ganz vorzüglich eignen sich hierzu die alkalischen Schwefelmetalle oder die Gemenge ihrer schwefelsauren Salze mit Kohle; Schwefelnatrium z. B. bildet mit Schwefeleisen eine in der Rothglühhitze leicht schmelzbare Verbindung, und wenn man eine Mischung von schwefelsaurem Natron, Kohle, Schwefelantimon und metallischem Eisen zusammenschmilzt, so geht die Reduction in einem gut ziehenden Windofen rasch und bei Rothglühhitze von statten. Der Regulus scheidet sich von der flüssigen Schlacke mit Leichtigkeit ab, aber man verliert an Ausbeute an Metall, wenn die Quantität des Schwefelnatriums, und mithin die des

schwefelsauren Natrons, eine gewisse Gränze übersteigt und die des Eisens nicht vermehrt wird. Das beste Verhältniss ist 100 Schwefelantimon, 42 metallisches Eisen, 10 wasserfreies schwefelsaures Natron und $2\frac{1}{2}$ Kohle. Man erhält 60 bis 64 pCt. Metall.

Diese Operation lässt sich, mit Ersparung der kostbaren Tiegel, in Reverberiröfen bewerkstelligen. Je feiner Schwefelantimon und Eisen vertheilt sind, desto schneller geht das Schmelzen von statten; ist die Eisenfeile sehr rostig, so muss das Verhältniss Kohle etwas vergrößert werden.

Anstatt des Schwefelnatriums hat man zur Erreichung des nämlichen Zweckes ein Gemenge von kohlen saurem Natron mit Kohle vorgeschlagen; in der That giebt dieses Salz in dem Verhältniss von 100 Schwefelantimon, 10 kohlen saurem Natron, 1 Kohle und 42 Eisen ein günstiges Resultat; man erhält nämlich 62 pCt. Metall, allein die Schlacke ist nicht so leichtflüssig, und das Aufblähen der Masse, hervorgebracht durch das Entweichen der Kohlensäure, macht diese Operation unangenehm. Eisenoxyde, namentlich Hammerschlag, Spatheisenstein und Frischschlacke, lassen sich bei Zusatz passender Quantitäten Kohle und kohlen sauren Natrons mit Vortheil zur Reduction des Schwefelantimons benutzen.

Nach dem ältesten Verfahren trägt man zur Darstellung des Metalls ein Gemenge von 4 Th. Schwefelantimon, 3 Th. rohem Weinstein und $1\frac{1}{2}$ Th. Salpeter in einen glühenden Schmelztiegel. Die Masse wird rasch zum Schmelzen gebracht. Die Reduction ist vollendet, wenn die Masse vollkommen fließt; man erhält 27 Th. Regulus, und diese Methode ist die unvortheilhafteste von allen. Lässt man in der nämlichen Vorschrift den Salpeter hinweg, so erhält man 45 pCt. Metall. Da das schwefelsaure Kali von metallischem Antimon reducirt wird, so ist der Zusatz von Salpeter unter allen Umständen nachtheilig.

Das im Handel vorkommende Antimon ist nicht rein; es enthält bedeutende Quantitäten von Eisen, Schwefel, sehr häufig Arsenik, Blei und Kupfer; es besitzt einen glänzenden, großblättrigen Bruch, ist grauweiß, schmilzt vor dem Löthrohr auf Kohle schwieriger, als das reine Metall, verbreitet, namentlich in dem ersten Augenblicke der Schmelzung, einen bemerkbaren Knoblauchgeruch, und bedeckt sich hierbei mit einer Schlacke von Schwefelmetallen. Man hat verschiedene Methoden, um es vollkommen rein zu erhalten. Am bestens schmilzt man 16 Th. unreines Metall, 1 Th. Schwefelantimon und 2 Th. trocknes kohlen saures Natron eine Stunde lang zusammen in einem hessischen Tiegel, zerschlägt nach dem Erkalten den Tiegel und sondert sorgfältig die Schlacke von dem Regulus. Der einmal geschmolzene Regulus wird zum zweiten Male in grobe Stücke zerschlagen und unter Zusatz von $1\frac{1}{2}$ kohlen saurem Natron eine Stunde in Fluss erhalten.

Auf dieselbe Weise behandelt man das Metall zum dritten Male mit Zusatz von 1 Th. kohlen saurem Natron.

Die Schlacke von der ersten Schmelzung ist dunkelbraun, bei der zweiten hellbraun, nach der dritten hellgelb, beinahe citronengelb oder gelblichweiß. Man hat darauf zu achten, dass während dieser Operation keine Kohlen in die schmelzende Masse fallen, denn in diesem Falle wird das Metall nicht arsenikfrei. Nach der dritten Schmelzung ist das Metall frei von Kupfer, Eisen, Schwefel und Arsenik; gewöhnlich reichen zwei Schmelzungen hin, um es vollkommen rein zu haben.

Der Zusatz von Schwefelantimon bei dieser Reinigungsmethode hat

den Zweck, die Metalle, welche man entfernen will, in Schwefelmetalle zu verwandeln; ihre Abscheidung beruht auf der Eigenschaft des Schwefeleisens (FeS) und Schwefelkupfers (CuS), mit dem Natron leichtflüssige Verbindungen zu bilden. Enthält das käufliche Metall kein Arsen, so tritt ein Theil des Sauerstoffs des Natrons an das Antimon, mit dem es Antimonoxyd bildet, welches mit einer gewissen Portion Schwefelantimon sich mit der Schlacke vereinigt; enthält es aber Arsen, so tritt der Sauerstoff des alkalischen Oxyds an das Arsen; es wird kein Antimon oder verhältnissmäßig weniger oxydirt, und in der Schlacke findet man alsdann arsenigsaures und arseniksaures Natron. Von 100 Th. unreinem Metall und $6\frac{1}{4}$ Th. Schwefelantimon erhält man 94 Th. reines Antimon.

Wenn der arsenhaltige Regulus, den man dieser Reinigung unterworfen, sehr viel Antimoneisen, also keinen oder wenig Schwefel enthält, so muss der Zusatz des Schwefelantimons vergrößert werden; man nimmt in diesem Falle 8 Th. Regulus antimonii, 2 Th. Schwefelantimon und 2 Th. kohlenensaures Natron. Ehe das Eisen nicht vollständig in Schwefeleisen verwandelt ist, lässt sich die Trennung des Arsens nicht bewerkstelligen.

Zur Reinigung des Antimons von Arsenik verpufft Wöhler 10 Th. rohes Antimon mit 12 Th. Salpeter und 15 Th. kohlensaurem Natron, entfernt durch sorgfältiges Auswaschen das gebildete arsensaure Salz, und reducirt das zurückbleibende antimonsaure Kali durch Schmelzen mit schwarzem Fluss. Das nach dieser Methode gereinigte Antimon behält seinen ganzen Eisen- und Kupfergehalt, außerdem eine gewisse Quantität Kalium. Berzelius schmilzt zu demselben Zweck feingepulvertes Antimon mit seinem halben Gewicht Antimonoxyd zusammen; in diesem Falle werden Arsen, Schwefel und die fremden Metalle, bis auf das Blei, wenn es bleihaltig war, durch den Sauerstoff des Oxyds oxydirt und als Schlacken abgeschieden.

Vortheilhafter ist es, 4 Th. feingepulvertes rohes Metall mit 1 Th. Braunstein zusammen zu schmelzen und den erhaltenen Regulus mit $\frac{1}{10}$ kohlensaurem Natron eine Stunde lang im Flusse zu erhalten. Alle diese Methoden lassen sich, was die Ausbeute betrifft, mit der erstbeschriebenen nicht vergleichen. Bleihaltiges Antimon kann nur auf nassem Wege von diesem Metall befreit werden, indem die Bleiverbindungen von metallischem Antimon reducirt werden.

Reines Antimon ist silberweiß, sehr glänzend; bei raschem Erkalten kristallisirt, ist sein Bruch großblättrig, bei langsamem körnig kristallinisch; es kristallisirt in Rhomboëdern, dem Würfel sehr nahe kommend; es ist nicht sehr hart, leicht in Pulver zu verwandeln; sein spezifisches Gewicht ist 6,71; es schmilzt bei schwacher Rothglühhitze und erstarrt, wobei es sich stark ausdehnt, bei 430 bis 440° C.

Vor dem Löthrohr schmilzt es zu einer Kugel mit reiner, glänzender Oberfläche; bei der Rothglühhitze verbrennt es zu Oxyd, welches sich als dicker, weißer, geruchloser Dampf verflüchtigt; richtet man einen Luftstrom auf die glühende Kugel, so fährt sie auch nach der Entfernung der Flamme fort, zu brennen; sie verflüchtigt sich zuletzt ohne Rückstand. Lässt man aus einem Tiegel flüssiges glühendes Antimon von einer gewissen Höhe auf einen Tisch oder die Erde herabfallen, so zertheilt sich das Metall in viele kleine Kugeln, welche mit lebhaftem Funkensprühen verbrennen.

In offenen Tiegeln geschmolzen, verflüchtigt sich das Antimon ziemlich leicht, und seine Dämpfe verbrennen; es lässt sich bei Weißglühhitze vollständig in einem Apparate destilliren, durch welchen fortwährend Wasserstoffgas oder ein anderes sauerstoffreiches Gas geleitet wird; dies findet ohne Luftwechsel durchaus nicht statt; mit einem Flusse bedeckt, verliert das Metall auch bei der heftigsten Weißglühhitze nicht über $\frac{1}{1000}$ an seinem Gewichte.

Das Antimon besitzt drei Oxydationsstufen; die erste ist das Oxyd Sb_2O_3 , die zweite die antimonige Säure Sb_2O_4 , die dritte die Antimonsäure Sb_2O_5 .

Bei Rothglühhitze zerlegt das Antimon das Wasser mit großer Lebhaftigkeit, welche bei höherer Temperatur bis zur Explosion geht.

An der Luft verliert das Metall seinen Glanz; besonders schnell geschieht dies, wenn es Alkalimetalle enthält; man findet diese stets damit verbunden, im Fall zur Reduction seiner Oxyde mit Kohle ein alkalisches Oxyd als Flussmittel zugesetzt war.

Das Antimon wird von Salpetersäure schnell und leicht angegriffen; je nach der Concentration oder der Temperatur der Säure bildet sich hierbei Oxyd, antimonige oder Antimonsäure oder ein Gemenge von den dreien. Verdünnte Schwefelsäure greift das Metall nicht an, concentrirte wird davon unter Entwicklung von schwefliger Säure und Bildung von schwefelsaurem Antimonoxyd zerlegt. Schweflige Säure wird von dem Metall zu unterschwefliger Säure reducirt, welche mit dem gebildeten Oxyd eine Verbindung eingeht.

Chlorwasserstoffsäure wird von Antimon in der Kälte nicht zersetzt; in der Hitze bildet sich eine kleine Quantität Chlorür, welches gelöst bleibt. Das eigentliche Auflösungsmittel des Antimons ist das Königswasser.

Bleioxyd wird von metallischem Antimon in der Glühhitze reducirt; letzteres verwandelt sich in die niedrigste Oxydationsstufe; mit Braunstein geglüht, verwandelt es sich je nach der Quantität, die man damit mischt, in Oxyd oder in eine höhere Oxydationsstufe; mit Quecksilberoxyd erhält man Antimonsäure. Salpeter oder chloresaures Kali verpuffen mit dem feingepulverten Metall und verwandeln es in Antimonsäure. Schwefelsaures Kali wird in der Glühhitze von metallischem Antimon seines Sauerstoffs beraubt; man erhält ein Gemenge von Schwefelkalium, Schwefelantimon und antimonigsaurem Kali.

Mit den Haloiden verbindet es sich bei gewöhnlicher Temperatur, mit Phosphor, Schwefel und Arsen bei erhöhter; Verbindungen mit Stickstoff und Wasserstoff sind nicht mit Gewissheit bekannt. Nach Despretz soll eine Legirung von Zink mit Antimon sich in verdünnter Schwefelsäure, unter Entwicklung von Antimonwasserstoff, auflösen, was sehr unwahrscheinlich ist, indem Antimonkalium, in Wasser geworfen, antimonfreies Wasserstoffgas giebt. Die gewöhnlichen Verunreinigungen des Antimons sind, wie schon oben erwähnt, Schwefel, Arsen, Blei, Kupfer, Eisen; zur Entdeckung derselben behandelt man das feingepulverte Metall mit verdünnter kochender Salpetersäure so lange, bis es gänzlich in ein weißes Pulver sich verwandelt hat. Enthält es keinen Schwefel, so bleiben die drei letzteren Metalle in Auflösung, während beim Verdünnen derselben mit Wasser das Antimonoxyd, zum Theil verbunden mit arseniger oder Arsensäure, unauflöslich zurückbleibt. Ein Kupfergehalt giebt der Auflösung eine bläuliche Farbe,

welche bei Zusatz von Ammoniak noch sichtbarer wird; übersättigt man sie mit Ammoniak, so wird Eisen- und Bleioxyd niedergeschlagen, das Kupferoxyd bleibt in Auflösung und kann nach Neutralisation derselben mit Essigsäure, durch Blutlaugensalz, an dem entstehenden rothbraunen Niederschlag erkannt werden. Ist der Kupfergehalt sehr gering, so fällt er, mit Eisenoxyd verbunden, nieder; man hat in diesem Falle den Niederschlag auf Kupfer zu prüfen. (S. Kupfer, Scheidung von Eisen und Blei.) Wird eine andere Portion der sauren Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoffgas behandelt, so schlägt sich Blei und Kupfer nieder, und Eisenoxydul bleibt in Auflösung, was nach vorhergehender Verwandlung in Oxyd durch Blutlaugensalz als Berlinerblau angezeigt wird. Giebt eine dritte Portion der Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure einen Niederschlag, so beweist dieser die Gegenwart von Blei. Es ist schon vorhin bemerkt worden, dass, wenn das Antimon Schwefel enthält, man alsdann in der salpetersauren Auflösung kein Bleioxyd mehr findet, was von der Bildung von Schwefelsäure herrührt, die mit dem Bleioxyd ein unauflösliches Salz bildet. In diesem sehr gewöhnlichen Falle wird der Rückstand, d. h. das Gemenge von schwefelsaurem Bleioxyd mit Antimonoxyd, mit Schwefelammonium digerirt, wodurch das Antimon sich auflöst, während Schwefelblei und sehr häufig auch noch Schwefelisen als schwarze Pulver zurückbleiben; dieser Rückstand, mit Salpetersäure oxydirt, giebt unauflösliches weißes schwefelsaures Bleioxyd. Aus der Auflösung erhält man meistens durch Schwefelsäure noch einen weißen Niederschlag von dem nämlichen Salz.

Durch das ebenerwähnte Verfahren kann das Arsen nicht ausgemittelt werden; es bleibt als arsenige oder Arsensäure mit dem Antimonoxyd verbunden, und da es im Schwefelammonium eben so auflöslich ist, wie Antimon, und auch durch Schwefelwasserstoffsäure gefällt wird, so geben diese keine Mittel zur Scheidung ab. Verpufft man metallisches Antimon mit salpetersaurem Kali bei Zusatz von kohlen-saurem Alkali, und übergießt die Masse mit Wasser, so löst sich antimonsaures und arsensaures Kali oder Natron auf; beide Säuren werden beim Neutralisiren des freien Alkali's in Gestalt eines sehr weißen Pulvers niedergeschlagen (antimonsaure Arsensäure), und die Flüssigkeit ist, wenn der Arsengehalt nicht sehr groß war, frei von Arsen. Das beste und genaueste Erkennungsmittel des Arsens ist die Prüfung des Metalls vor dem Löthrohr; in dem ersten Augenblicke der Schmelzung bemerkt man, selbst wenn die Menge des Arsens nur $\frac{1}{40000}$ beträgt, den eigenthümlichen Knoblauchgeruch desselben. Alle Verbindungen des Antimons haben auf den Organismus eine sehr energische, meist brechen-erregende Wirkung.

Aus seinen sauren Auflösungen wird das Antimon durch Blei, Zinn, Kobalt, Kadmium, Eisen und Zink vollständig, und zwar metallisch, gefällt.

J. L.

Antimonasche (Spießglanzasche; unreine antimoni-ge Säure). Diese Verbindung wird durch Rösten des Schwefelantimons bei Luftzutritt gebildet. Bei dieser Operation wird das feingepulverte Schwefelantimon unter einer Muffel oder in einem passenden flachen und weiten irdenen Gefäß schwach glühend erhalten unter beständigem Umrühren, bis es in ein aschgraues Pulver verwandelt ist. Hierbei oxydiren sich Schwefel und Antimon, der erstere in schweflige Säure, letzteres in Oxyd; allein beim Glühen dieses Oxyds an der Luft

nimmt es eine neue Quantität Sauerstoff auf und geht in antimonige Säure über.

Die Spiessglanzasche ist ein Gemenge von dieser Säure mit Oxyd und mehr oder weniger unverbranntem Schwefelantimon. Setzt man derselben Schwefelantimon hinzu und schmilzt die Mischung zusammen, so tritt der Sauerstoff, welchen die antimonige Säure mehr enthält, als das Oxyd, an die Bestandtheile desselben, es entwickelt sich schwellige Säure und man erhält das Spiessglanzglas (*Vitrum Antimonii*) ein Gemenge von Oxyd mit mehr oder weniger Schwefelantimon.

J. L.

Antimon, Bestimmung des. Bei der Analyse ist das Antimon in sauren Auflösungen entweder als Oxyd oder antimonige oder Antimonsäure enthalten; seine Abscheidung von der Flüssigkeit geschieht vollständig durch Schwefelwasserstoffsäure; concentrirte saure Auflösungen müssen verdünnt werden; um die Zersetzung der Antimonverbindung, d. h. die Fällung von Oxyd oder einer andern Oxydationsstufe, hierbei zu verhindern, muss die Verdünnung mit einer wässrigen Auflösung von Weinsäure geschehen. Der erhaltene Niederschlag ist eine der Oxydverbindung entsprechende Schwefelverbindung; man lässt sie in der Flüssigkeit, welche mit Schwefelwasserstoffsäure gesättigt seyn muss, an einem warmen Orte so lange stehen, bis aller Geruch nach Schwefelwasserstoff verschwunden ist. Wenn man dies versäumt, so verliert man etwas Schwefelantimon, was in der Flüssigkeit gelöst bleibt; er wird auf einem gewogenen Filter gesammelt. Nach dem Auswaschen wird der Niederschlag getrocknet und sein Gewicht bestimmt. Aus dem erhaltenen Gewichte kann man, indem man stets ungewiss über die erhaltene Schwefelungsstufe ist, den Antimongehalt nicht berechnen, sondern man muss aus einer bekannten Quantität desselben den Schwefel oder das Antimon bestimmen. Um den Schwefel direct zu bestimmen, löst H. Rose eine gewisse Quantität des vollkommen trocknen Niederschlags von dem Filter ab, und setzt zu einer bestimmten Quantität davon in einem Kolben nach und nach in kleinen Portionen rauchende Salpetersäure. Bei der heftigen Einwirkung ist aller Verlust durch Spritzen zu vermeiden. Man gießt nach der vollständigen Oxydation Salzsäure hinzu, so dass alles Antimon in Auflösung geht; es darf hierbei nur Schwefel zurückbleiben; meistens löst sich bei anhaltender Behandlung Alles auf. Der Auflösung wird Weinsäure zugesetzt; sie wird nach dem Verdünnen mit Wasser von dem vorhandenen Schwefel abfiltrirt und dessen Gewicht bestimmt. Zu der abfiltrirten Flüssigkeit setzt man eine Auflösung von Chlorbaryum, erwärmt, um das Absetzen des Niederschlags zu beschleunigen, und berechnet, nach der Bestimmung des Gewichts des gebildeten schwefelsauren Baryts, den darin enthaltenen Schwefel. Die Schwefelmenge des analysirten Schwefelantimons bekannt und von dem Gewicht desselben abgezogen, giebt die Quantität des Antimons. Bei diesem Verfahren hat man ganz besondere Sorgfalt auf die Entfernung alles Wassers in dem Schwefelniederschlage zu verwenden, indem dieses sonst als Metall in Rechnung kommt; die niedrigste Schwefelungsstufe verliert erst bei 250° die letzten Antheile Wasser, während ihre Farbe grauschwarz wird; die höheren geben bei 150° das Wasser ab; über diese Temperatur erhitzt, zerlegen sie sich in Schwefel und in eine niedrigere Schwefelungsstufe. Eine zweite Methode ist die directe Bestimmung des Antimons aus einem bekannten Gewicht des Nieder-

schlags durch Reduction in einem Strome von trockenem Wasserstoffgas bei Glühhitze. Bei dieser Operation reicht es hin, mit Genauigkeit die ganze Quantität des erhaltenen Niederschlags zu kennen, und ein Wassergehalt ändert das Resultat nicht. Der Niederschlag wird in eine starke Glaskugel von schwer schmelzbarem Glase gebracht, an deren Seiten Glasröhren angelöthet sind. Die Gewichtszunahme dieses Apparates giebt das Gewicht der Materie. Nachdem der Apparat mit trockenem Wasserstoffgas erfüllt ist, fängt man an, die Kugel zu erhitzen, und fährt so lange damit fort, bis das entweichende Wasserstoffgas geruchlos ist; sublimirt hierbei Schwefel, so muss er durch vorsichtiges Erhitzen in dem Gasstrom ausgetrieben werden. Nach dem Erkalten wird der Apparat wieder gewogen; der Gewichtsverlust ist Schwefel und Wasser; das Gewicht des Apparates mit dem Metalle minus des Gewichts des leeren Apparates giebt die Quantität des Antimons; eine geringe Quantität Metall wird durch das Wasserstoffgas weggeführt, doch ist dieser Verlust nicht beträchtlich. Diese Methode ist einfacher und genauer, als die vorige.

Die Bestimmung des Antimons geschieht bei Analysen von Antimonoxydsalzen am bequemsten durch Fällung mit Schwefelwasserstoffsäure, Auswaschen und Trocknen, so wie in dem Vorhergehenden beschrieben wurde. Von dem trocknen und gewogenen Niederschlage wird eine bekannte Quantität in einem Porcellantiegel bis zum Schwarzwerden und anfangenden Schmelzen erhitzt; der Gewichtsverlust ist Wasser. Kennt man nun den Wassergehalt in einem Theile des Niederschlags, so lässt er sich für das ganze Gewicht berechnen, und zieht man ihn davon ab, so hat man das Gewicht des Antimonsulfüres $Sb_2 S_3$, aus welchem man das Oxyd berechnet.

In manchen Fällen ist bei Antimonoxydsalzen die Präcipitation des Metalls aus der sauren salzsauren Auflösung durch blankes metallisches Eisen oder Zinn sehr bequem. Das niedergefallene schwarze Pulver wird nach dem Auswaschen bei gewöhnlicher Temperatur unter der Luftpumpe getrocknet und gewogen.

J. L.

Antimonbromür. $Sb_2 Br_6$. Wenn man in eine kleine Retorte Brom und nach und nach in kleinen Portionen feingepulvertes Antimon schüttet, so entzündet sich das Metall mit lebhafter Wärmeentwicklung, indem es sich mit dem Brom verbindet; es verflüchtigt sich hierbei eine große Quantität Brom, welche man verliert, wenn man versäumt, die Retorte mit einem Verdichtungsapparat zu verbinden. Durch weitere Destillation des Rückstandes erhält man die Verbindung in dem Halse der Retorte in Gestalt einer farblosen, kristallinischen, nadelförmigen Masse, welche bei 94° schmilzt und bei 270° siedet; sie zerfließt an der Luft und wird durch viel Wasser zerlegt in eine dem Algarothpulver ähnliche Verbindung und in Bromwasserstoffsäure; es geht eine Verbindung ein mit Antimonsulfür.

J. L.

Antimonchlorür (Antimonchlorid nach Berzelius. — *Chloretum Stibicum*. — Einfach-Chlorantimon; wasserfreies salzsaures Antimonoxyd; — Anderthalb-Chlorantimon; Spießglanzöl; Spießglanzbutter; salzsaures Spießglanzoxydul. — *Chloretum Antimonii* s. *Stibii*; *Stibium sesquichloratum*; *Oleum* s. *Butyrum Antimonii*; *Liquor stibii muriatici*; *Murias oxyduli Stibii*; *Causticum antimoniale*.) — Formel: $Sb_2 Cl_6$.

Die einfachste, wiewohl nicht die vortheilhafteste, Methode zur Darstellung dieser Verbindung ist die Destillation von 3 Th. Quecksilberchlorid mit 1 Th. feingepulvertem metallischen Antimon, oder 7 Th. Quecksilberchlorid mit 3 Th. Antimonsulfür (Schwefelspiessglanz). Das Antimon zerlegt in der Wärme das Quecksilberchlorid in metallisches Quecksilber und Antimonchlorür; bei der Anwendung des Antimonsulfüres bildet sich Schwefelquecksilber (*Cinnabaris antimonii*). Die Mischung wird in einer trocknen Retorte der Destillation unterworfen; den Hals der Retorte hat man ziemlich heifs zu erhalten, damit das übergehende Chlorür nicht darin erstarrt.

Die beste Methode ist die folgende: 1 Th. sehr fein gepulvertes Antimonsulfür (Schwefelantimon) wird in 5 Th. rauchender käuflicher Salzsäure (von 22° Baumé) bei gelinder Wärme aufgelöst, wobei man für die Wegführung der sich entwickelnden Schwefelwasserstoffsäure besorgt seyn muss; die Flüssigkeit lässt man durch Ruhe klären, und verdampft sie in einer Porcellanschale in freier Luft unter einem gut ziehenden Rauchfang so weit, bis ein Tropfen davon, mit einem Glasstabe auf eine kalte Glasfläche gebracht, Kristalle giebt. Bei diesem Zeitpunkte gieft man den Rückstand in eine kleine Retorte und destillirt bei angelegter Vorlage. Sobald ein Tropfen von dem Uebergehenden auf einem kalten Metall fest zu werden anfängt, wechselt man die Vorlage und erhält in dem, was jetzt übergeht, reines Antimonchlorür. Man kann auch gleich von Anfang an die Auflösung in einer Retorte abdampfen, doch ist der Verlust an Chlorür bei Abdampfung in freier Luft nur unbedeutend. Enthält die käufliche Salzsäure Schwefelsäure, so bleibt in der Retorte ein weißer Rückstand von basisch schwefelsaurem Antimonoxyd. Zusatz von Salpetersäure, um die Auflösung in Salzsäure zu beschleunigen, ist hierbei zu vermeiden.

Eine bequemere, wiewohl etwas theurere Verfahrungsweise besteht darin, dass man, anstatt des Antimonsulfüres, feingepulvertes metallisches Antimon mit 5 Th. concentrirter Salzsäure übergießt, und nach und nach in kleinen Portionen Salpetersäure zusetzt, bis das Metall gelöst ist. Setzt man auf einmal und zu viel Salpetersäure zu, so entsteht ein Niederschlag von Antimonsäure, welcher aber bei Zusatz von Salzsäure und Digestion mit Metall wieder verschwindet. In die klare Auflösung legt man einige Stücke Metall, dampft ab und verfährt wie mit der Auflösung des Sulfüres.

Wasser- und salzsäurehaltig wird diese Verbindung durch Destillation von Antimonoxyd oder antimonoxydhaltigen Materien mit Schwefelsäure und Kochsalz dargestellt. Nach den älteren Vorschriften nimmt man folgende Verhältnisse: 2 Th. *Crocus antimonii*, 6 Th. trocknes Kochsalz, 4 Th. Schwefelsäure und 2 Th. Wasser (enthält einen grossen Ueberschuss an freier Salzsäure); oder 6 Th. Kochsalz, 5 Th. reines Antimonoxyd, 7 Th. Schwefelsäure und $3\frac{1}{2}$ Th. Wasser; oder 2 Th. trocknes schwefelsaures Antimonoxyd und 2 Th. Kochsalz (ist beinahe ganz frei von überschüssiger Salzsäure).

Reines Antimonchlorür ist fest, weiß, halbdurchsichtig, kristallinisch, schmilzt bei 100° und fließt wie Oel; es siedet bei 180°; der feuchten Luft ausgesetzt, raucht es schwach, zieht Wasser an und wird flüssig; bei starker Erkältung erhält man häufig aus dieser Flüssigkeit wasserhaltige Kristalle; setzt man mehr Wasser zu, so erstarrt es damit ohne Er-

hitzung zu einem weissen Brei; der Niederschlag ist Algarothpulver (s. d. Art.).

Bei Gegenwart von überschüssiger Salzsäure löst sich der Niederschlag vollkommen auf; durch einen Zusatz von Weinsäure wird die Fällung des Algarothpulvers verhindert; mit Salpetersäure erhitzt, wird das Chlorür zerlegt und in Antimonsäure verwandelt. Das trockne Chlorür absorbiert Ammoniakgas, das wasserhaltige wird davon zersetzt; bei gelinder Wärme geschmolzenes Antimonchlorür nimmt eine reichliche Menge Chlorgas auf und verwandelt sich in Perchlorid. Es löst sich in einer Auflösung von Kochsalz vollkommen auf, und bildet damit eine Verbindung, welche in grossen, regelmässigen Kristallen erhalten werden kann. Mit Schwefelcyankalium zusammen erhitzt, erhält man Antimon-sulfid und Melonkalium unter Entwicklung von Schwefelkohlenstoff.

Auflösungen des Chlorürs in verdünnter Salzsäure werden durch Schwefelwasserstoff als Antimonsulfür, $Sb_2 S_3$, gefällt; der erste Niederschlag ist lebhaft orange-gelb und enthält 5 bis 6 pCt. Antimonchlorür (Gmelin); bei einem Ueberschuss von Schwefelwasserstoff wird er orangeroth und ist in diesem Falle reines Sulfür; Antimonsulfür löst sich in einer kochenden salzsauren Auflösung von Antimonchlorür mit Leichtigkeit auf und giebt beim Erkalten rothe oder gelbe sehr regelmässige Kristalle.

Das wasser- und salzsäurehaltige Antimonchlorür, welches man in der Medicin als Arzneimittel benutzt, raucht stärker an der Luft, als das reine Chlorür, ist von ölarthiger Consistenz und von 1,35 bis 1,4 specif. Gewicht; man bedient sich dieses Chlorürs zur Darstellung des Algarothpulvers und reinen Antimonoxyds, auch zum Bronziren von Eisenwaren, Flintenläufen. Die braune Farbe, welche diese Materien davon erhalten, ist ein Gemenge von reducirtem Antimon mit Eisenoxyd. J. L.

Antimonchlorid. $Sb_2 Cl_6$. Im reinen Zustande ist diese Verbindung unbekannt; durch Auflösung von antimöniger Säure in Chlorwasserstoffsäure erhält man sie wasser- und säurehaltig; durch Zusatz von Wasser wird sie aber sehr leicht zerlegt und die antimönige Säure als Hydrat niedergeschlagen. J. L.

Antimonerze sind Minerale, deren metallische Grundlage hauptsächlich Antimon ist. Es gehören hieher:

Gediegenes Antimon	Sb
Antimonblüthe oder Weifspiessglanzerz	$Sb_2 O_3$
Antimon- oder Spiessglanzoker (nach L. Gmelin)	$Sb_2 O_5$
Antimonblende	$Sb_2 O_3 \cdot 2 Sb_2 S_3$
Antimonglanz oder Grauspiessglanzerz	$Sb_2 S_3$

ferner die Verbindungen von Schwefelantimon, als Säure, mit anderen Schwefelmetallen, als Basen, worin das erstere zuweilen durch Schwefelarsen ersetzt ist. (S. H. Rose in Pogg. Ann., Bd. XXVIII S. 435.; Bd. XXXV. S. 361. Berthier ebendasselbst Bd. XXIX. S. 458., und Boulanger Bd. XXXVI. S. 484.) Sie sind, nach abnehmendem Gehalt an Schwefelantimon geordnet, folgende:

Zinckenit	$Sb_2 S_3 + Pb S$
Miargyrit	$Sb_2 S_3 + Ag_2 S$
Kupferantimonglanz	$Sb_2 S_3 + Cu_2 S$
Plagionit	$3 Sb_2 S_3 + 4 Pb S$

Jamesonit	$2 \text{Sb}_2 \text{S}_3 + 3 \text{Pb S}$
Berthierit	$2 \text{Sb}_2 \text{S}_3 + 3 \text{F S}$
Federerz	$\text{Sb}_2 \text{S}_3 + 2 \text{Pb S}$
Mineral von Boulanger untersucht	$\text{Sb}_2 \text{S}_3 + 3 \text{Pb S}$
Rothgülden	$(\text{Sb}_2 \text{S}_3, \text{As}_2 \text{S}_3) + 3 \text{Ag}_2 \text{S}$
Bournonit	$(\text{Sb}_2 \text{S}_3, 3 \text{Cu}_2 \text{S}) + 2 (\text{Sb}_2 \text{S}_3, 3 \text{Pb S})$
Fahlerze	$(\text{Sb}_2 \text{S}_3, \text{As}_2 \text{S}_3) \cdot 4 (\text{Zn S}, \text{Fe S})$
	$+ 2 (\text{Sb}_2 \text{S}_3, \text{As}_2 \text{S}_3) \cdot 8 (\text{Ag}_2 \text{S}, \text{Cu}_2 \text{S})$
Sprödglasserz	$\text{Sb}_2 \text{S}_3 + 6 \text{Ag}_2 \text{S}$
Polybasit	$(\text{Sb}_2 \text{S}_3, \text{As}_2 \text{S}_3) + 9 (\text{Ag}_2 \text{S}, \text{Cu}_2 \text{S})$
Varietät des Berthierit von Anglar *)	$\text{Sb}_2 \text{S}_3 \cdot \text{F S}$
Varietät des Berthierit von Martouret	$4 \text{Sb}_2 \text{S}_3 \cdot 3 \text{F S}$

Endlich könnte noch das Antimonsilber = $\text{Ag}_4 \text{Sb}$ hierher gerechnet werden, doch gehört dies mehr den Silbererzen an. In allen diesen Formeln ist, nach H. Rose's Vorschlag, $\text{Ag} = 675,803$ gesetzt.

P.

Antimonfluorür. $\text{Sb}_2 \text{F}_6$. Wenn man Quecksilberfluorid mit gepulvertem Antimon destillirt, so erhält man, nach Dumas, eine weißse, feste, dem Antimonchlorür ähnliche Verbindung. Man weiß davon nicht mehr, als dass sie existirt, und dass sie flüchtiger als Wasser und weniger flüchtig als Schwefelsäure ist. Durch Auflösung von Antimonoxyd in Fluorwasserstoffsäure entsteht eine wasserhaltige Verbindung, welche kristallisirbar ist. Antimonsäure und antimonige Säure lösen sich in Fluorwasserstoffsäure; die hierbei entstehenden Verbindungen vereinigen sich mit anderen Fluormetallen (Berzelius).

J. L.

Antimonjodür. Jod und Antimon verbinden sich beim Zusammenreiben in gewöhnlicher Temperatur unter Erhitzung und Schmelzung. Von dem überschüssigen Antimon durch Destillation geschieden, kristallisirt das reine Jodür in dem Halse der Retorte in röthlichen Blättern. Gegen Wasser verhält sich diese Verbindung genau wie das Chlorür, d. h. es zerfällt damit in Jodwasserstoffsäure und Oxyd, mit welchem eine gewisse Portion Jodür in Verbindung bleibt. Wenn man gepulvertes Antimon mit Jod und Wasser erhitzt und so viel Metall zusetzt, dass die überstehende Flüssigkeit klar und nicht braun gefärbt ist, und leitet nun Schwefelwasserstoffsäure in dieses Gemenge, so erhält man Schwefelantimon und reine Jodwasserstoffsäure.

J. L.

Antimonjodür - Antimonsulfür. Ein Gemenge von gleichen Theilen Jod und Antimonsulfür giebt bei der Sublimation glänzende, durchsichtige, blutrothe Nadeln und Blätter, welche gleiche Atomgewichte Antimonjodür und Antimonsulfür enthalten. Wird durch Säuren, Wasser und Weingeist und Alkalien zerlegt.

J. L.

Antimonige Säure. $(\text{Sb}_2 \text{O}_4)$ — *Acidum stibiosum* (Berzelius). Im reinen Zustande wird diese Verbindung durch Glühen des salpetersauren Antimonoxyds oder durch starkes Glühen der Antimonsäure erhalten; sie bleibt als ein blendendweißes Pulver zurück, welches beim Erhitzen strohgelb wird, ohne beim Glühen zu schmelzen oder sich zu verflüchtigen. Wenn das salpetersaure Antimonoxyd nicht

*) Nach Rammelsberg auch der von Bräunsdorf (Pogg. Ann., XL., S. 153.).

bis zum vollständigen Glühen erhitzt wird, so erhält man nicht antimonige, sondern Antimonsäure. Unrein, als Spießglanzasche (*Cinis antimonii*), nämlich gemengt mit Schwefelantimon und antimonigsäurem Antimonoxyd, erhält man sie durch Rösten des Antimonsulfürs; letzteres wird im feingepulverten Zustande in flachen irdenen Schalen unter beständigem Umrühren in gelinder Rothglühhitze so lange erhitzt, bis man keine Entweichung von schwefliger Säure mehr bemerkt. Bei dieser Operation sollte eigentlich das dem Sulfür entsprechende Oxyd Sb_2O_3 gebildet werden, allein dieses verwandelt sich beim Glühen an der Luft in die höhere Oxydationsstufe. (S. Antimonasche.)

Im geglühten Zustande ist sie im Wasser unauflöslich und besitzt keine Wirkung auf Pflanzenfarben. Wird hingegen ein aufgelöstes antimonigsäures Alkali mit einer starken Säure vermischt, so fällt das Hydrat der antimonigen Säure in weißen Flocken nieder, welche schwach sauer reagiren und beim Glühen 5,26 pCt. Wasser (1 At.) abgeben. Sie ist als Hydrat etwas löslich in concentrirter Schwefelsäure, löst sich ziemlich leicht in concentrirter Salzsäure, und wird durch Wasser wieder daraus abgeschieden. Sie wird ohne Zersetzung von den Auflösungen von alkalischen Sulfiden aufgenommen unter Entwicklung von Schwefelwasserstoffsäure. Sie bedarf zu ihrer Reduction durch brennbare Materien einer bei weitem höheren Temperatur, als das Antimonoxyd.

Durch Schmelzen mit Metall wird die antimonige Säure in Oxyd verwandelt; mit Schwefel oder Schwefelantimon erhitzt, bildet sich *Vitrum antimonii*.

J. L.

Antimonigsäure Salze. Die antimonige Säure bildet neutrale und saure Salze; in den ersteren beträgt der Sauerstoff der Basis $\frac{1}{4}$ von dem der Säure. Unter den neutralen sind nur die Verbindungen mit den Alkalien, welche alkalisch reagiren, auflöslich; alle sauren, so wie die übrigen antimonigsäuren Salze, sind unauflöslich oder sehr schwer löslich. Die antimonigsäuren Alkalien werden durch directe Verbindung des Hydrats oder durch Schmelzen mit den entsprechenden Alkalien hervorgebracht, die übrigen durch doppelte Wahlverwandschaft. Baryt, Bleioxyd, Kalk, Kobaltoxyd, Kupferoxyd bilden mit der antimonigen Säure kristallinische, etwas auflöslliche Verbindungen; allen diesen Salzen entziehen starke Säuren die Base.

Trocken erhitzt, verlieren die meisten antimonigsäuren Salze Kristallwasser, werden vor dem Glühen leuchtend und verglimmen zu festen Verbindungen, welche von Säuren nur schwierig zersetzt werden.

J. L.

Antimonium diaphoreticum (Schweißtreibendes Spießglanzoxyd). Ein obsolet gewordenes pharmaceutisches Präparat. Es wird durch Verpuffen von 1 Th. Antimonsulfür mit 3 Th. und mehr Salpeter in Gestalt einer weißen Masse erhalten; es ist ein Gemenge von schwefelsäurem, saurem antimon- und antimonigsäurem Kali. Bei weniger Salpeter enthält es Oxyd, und wirkt dann brechenerregend. Wird die Masse ausgewaschen, so bleibt ein Gemenge von saurem antimon- und antimonigsäurem Kali, bekannt unter den Namen *Antimonium diaphoreticum ablutum*, *Cerussa antimonii*, *Calx antimonii alba*. Das Waschwasser giebt, mit Säuren vermischt, einen weißen Niederschlag von Antimonsäurehydrat oder dem Hydrat der antimonigen

Säure. Dieser war früher als *Materia perlata* bekannt. Siehe antimonsaures Kali. J. L.

Antimonkermes (*Kermes Antimonii*; *Kermes minerale*. — Rother Spießganzschwefel. — *Sulphur stibiatum rubeum*. — Karthäuserpulver). Dieses früher als Arzneimittel sehr geschätzte Präparat wurde von La Ligerie und Simon, einem Karthäuser, als Geheimmittel in die Arzneikunde zuerst eingeführt. Die französische Regierung kaufte denselben die Darstellungsweise ab und machte sie 1707 bekannt. Lange vorher ist dieses Präparat Glauber bekannt gewesen, und Lemery gab 1707 eine Methode, wonach dasselbe auf trockenem Wege in größerer Menge zu gewinnen war, und diese ist die Mutter aller späteren, von der ursprünglichen abweichenden, Verfahrungsweisen gewesen.

Der Kermes von La Ligerie und Simon ist ein Gemenge von zwei Antimonverbindungen, nämlich von Schwefelantimon-Antimonoxyd und Antimonoxydalkali; seine ausgezeichneten und energischen Wirkungen sind dem Antimonoxyd zuzuschreiben. Der ungleichen und veränderlichen Wirkungen auf den menschlichen Organismus wegen, welche der nach späteren, sogenannten verbesserten, Vorschriften bereitete Kermes zeigte, hat die Aerzte veranlasst, diesem Präparate das in seinen Eigenschaften constantere Antimonsulfid (Goldschwefel) vorzuziehen. In diesem Augenblicke wird der eigentliche Kermes nur noch in Frankreich angewendet; in Deutschland ist er so gut als obsolet geworden, was um so mehr zu beklagen ist, da dieses Mittel einen ausgezeichneten und, wie es scheint, wohlbegründeten Ruf besaß und verdiente.

Nach der ältesten Vorschrift von Simon erhält man den officinellen Kermes durch zweistündiges Kochen einer Auflösung von 1 Th. kohlen-saurem Kali in 8 Th. Wasser mit fein gepulvertem Schwefelantimon nach dem Erkalten der filtrirten Flüssigkeit; von einer ausgezeichnet schönen Farbe erhält man ihn nach der Vorschrift von Cluzel, nach welcher 6 Th. alkoholirtes Schwefelantimon, mit 128 Th. kohlen-saurem Natron, aufgelöst in 1280 Th. Wasser, $\frac{1}{2}$ bis $\frac{3}{4}$ Stunden gekocht, heiß in ein warmes Gefäß filtrirt und langsam erkalten gelassen wird.

Beide Methoden liefern, im Verhältniß zu den angewandten Materialien, nur eine geringe Ausbeute; aber alle anderen Wege, die man vorgeschlagen hat, um dieses Präparat weniger kostbar zu machen, wenn sie auch eine Substanz liefern, welche dem eigentlichen Kermes an Farbe ähnlich ist, müssen verworfen werden, indem das nach ihnen erhaltene Product wesentlich in seiner Zusammensetzung verschieden ist. Aus dem Artikel »Antimonsulfür, Verhalten zu Alkalien« wird man den Vorgang bei der Bildung des Kermes und die Ursache der Mischungsänderung bei jeder Aenderung der ursprünglichen Vorschriften entwickelt finden.

Die Ursache der geringen Ausbeute liegt in der Schwierigkeit, das gewöhnliche Schwefelantimon in den Zustand von Zertheilung zu bringen, wodurch seine Auflöslichkeit in dem kohlen-sauren Alkali befördert wird. Die folgende Methode beseitigt alle diese Schwierigkeiten vollkommen und liefert ein Präparat von ausgezeichneter Schönheit und constanter Zusammensetzung.

6 Th. feingepulvertes Schwefelantimon werden mit einer Auflösung

von 6 Th. Kalihydrat in 180 Th. Wasser, oder mit 24 Th. einer Kalilauge von 1,25 specif. Gew. und 168 Th. Wasser eine Stunde lang gekocht. Die Auflösung wird abfiltrirt und mit verdünnter Schwefelsäure niedergeschlagen. Den breiigen Niederschlag vertheilt man in 3 Gefäße, so dass jedes davon ein gleiches Volumen enthält. Durch zwei- oder dreimaliges Aufgießen von frischem Wasser wird er ausgewaschen, jede Portion auf einem besonderen Filter gesammelt und abtropfen lassen.

Man löst sodann 6 Th. trocknes kohlen-saures Natron in 192 Th. Wasser auf, bringt die filtrirte Auflösung in einem eisernen Gefäße zum Sieden, und trägt nun nach und nach die eine Portion des feuchten Niederschlags in diese kochende Flüssigkeit; er löst sich darin ohne Rückstand auf. Wenn das Eintragen des Niederschlags bis zur vollkommenen Auflösung eine Stunde lang, das Kochen also diese Zeit hindurch gedauert hat, gießt man die ganze Auflösung (wenn kein Schmutz etc. in die Flüssigkeit hineingefallen ist, hat man ein Filtriren nicht nöthig) in ein passendes Gefäß, worin man sie langsam erkalten lässt.

Die Lauge, welche über dem Niederschlage steht, wird von dem Kermes abgegossen, zum zweiten Male zum Kochen gebracht und die zweite Portion des Schwefelantimonniederschlags eingetragen. Man verfährt mit dieser und der dritten Portion auf dieselbe Weise. Gewöhnlich fällt bei der zweiten Anwendung der nämlichen Lauge der Kermes am schönsten aus. Der Kermes wird mit kaltem Wasser ausgewaschen. Man erhält hiernach im Ganzen 3 Th. reinen Kermes.

Der Rückstand von dem Kochen des Schwefelantimons mit Aetzkallilauge ist *Crocus antimonii*; man kann ihn zur Darstellung von Spiessglanzbutter mit Vortheil verwenden.

Es versteht sich von selbst, dass man aus jeder Antimonleber durch Zersetzung ihrer Auflösung mit Schwefelsäure ein zu diesem Verfahren geeignetes Schwefelantimon auf nassem Wege sich darstellen kann.

Der Kermes ist ein lockeres, schön braunrothes, sammetartiges Pulver, welches unter der Lupe und im Sonnenlichte kristallinische Beschaffenheit zeigt; er giebt auf Papier gerieben einen rothen Strich, mit kochendem Wasser gewaschen wird er dunkler und giebt auf Papier einen schwarzgrauen Strich. Durch anhaltendes Kochen mit Wasser wird er zersetzt. Beim Erhitzen giebt er Wasser; entwickelt sich hierbei schweflige Säure, so enthält er antimonigsaures Alkali. Salzsäure und Weinsäure entziehen ihm Antimonoxyd, und in verdünnter Kalilauge ist er in der Hitze löslich; concentrirte hinterlässt *Crocus antimonii*.

Der Kermes besteht aus 2 At. Schwefelantimon, 1 At. Antimonoxyd (besitzt mithin dieselbe Zusammensetzung, wie das natürlich vorkommende Rothspießglanz Erz), und enthält gewöhnlich noch 1 bis 1½ pCt. Alkali, vereinigt mit Antimonoxyd; anhaltendes Waschen mit Wasser entzieht ihm das Antimonoxydalkali und Antimonoxyd; es bleibt zuletzt nur Schwefelantimon.

J. L.

Antimonleber s. Antimon, Verhalten zu Schwefelmetallen.

Antimonoxyd (Synonym Antimonoxydul, Spiessglanzoxydul, unterantimonige Säure; das unreine: Spiessglanzglas. — *Vitrum antimonii*. — *Antimonium oxydatum vitrificatum*). — Formel: $Sb_2 O_3$. — Zusammensetzung s. Antimon. — Findet sich

in der Natur als Weißspießglanzerz (s. d. Art.). Man besitzt die mannichfaltigsten Vorschriften zur Darstellung dieses Oxyds; die Vorzüge, welche die eine oder andere besitzt, sind nach der Verwendung des Oxyds zu beurtheilen. Meistens wählt man zur Bereitung von Antimonoxydpräparaten nicht reines Oxyd, sondern die basischen Verbindungen dieses Körpers mit Säuren oder mit anderen Materien.

Das reinste Antimonoxyd erhält man durch Digestion von 20 Theilen Algarothpulver (s. d. Art.) mit einer Auflösung von 1 Th. kohlen-saurem Natron in 20 Th. Wasser und sorgfältiges Auswaschen; die kleine Quantität Chlorür, welche diesem Präparate anhängt, wird durch das kohlen-saure Alkali zerlegt, und es bleibt reines Oxyd. Aus der sauren Flüssigkeit, welche bei der Darstellung des Algarothpulvers (s. S. 190) bleibt, kann man durch vorsichtigen Zusatz von Kreide bis zur Neutralisation noch eine, verhältnissmäßig aber unbedeutende, Quantität unreines, d. h. mit etwas kohlen-saurem Kalk gemengtes, Antimonoxyd erhalten.

Man kann auch 3 Th. reines, höchst feingepulvertes Antimon in einer Porcellanschale mit 7 Th. Schwefelsäurehydrat ($\text{SO}_3 + \text{aq.}$) so lange erhitzen, bis alle metallischen Theile verschwunden sind. Das Metall oxydirt sich hierbei auf Kosten der Schwefelsäure, es entweicht schweflige Säure, und es bleibt neutrales schwefelsaures Antimonoxyd in Gestalt einer weissen Salzmasse. Sie wird nun mit Wasser behandelt, zuerst mit kaltem, zuletzt mit kochendem; den weissen unauflöslichen Rückstand von basisch schwefelsaurem Antimonoxyd digerirt man jetzt mit einer verdünnten Auflösung von kohlen-saurem Natron oder Kali, wodurch alle Schwefelsäure entzogen wird. Nach vorhergegangenem vollständigen Auswaschen hat man reines Oxyd, welches mit kleinen Theilen metallischem Antimon gemengt seyn kann, wenn die Oxydation nicht vollkommen war. Die ersten Waschwasser enthalten noch Antimonoxyd, allein seine Quantität belohnt den Aufwand von Alkali nicht, welchen man nöthig hätte, um es niederzuschlagen. Die gewöhnlich empfohlene Methode, das Metall durch Oxydation mit Salpetersäure in basisch salpetersaures Salz zu verwandeln und diesem durch Waschen mit Wasser die Säure zu entziehen, ist unzweckmäßig, indem hierbei die Bildung von antimoniger Säure oder Antimonsäure nicht vermieden werden kann. Diese beiden Säuren entsprechen, ihrer Schwer- oder Unauflöslichkeit wegen, in allen Anwendungen des Oxyds einem, ihren Quantitäten nach, mehr oder minder bedeutenden Verlust.

Unreines Oxyd erhält man durch Schmelzen von Spießglanzasche mit oder ohne Zusatz von Schwefelantimon; der Hauptbestandtheil desselben, die antimonige Säure, wird beim Schmelzen mit Schwefelmetall, was entweder noch beigemengt ist oder zugesetzt wird, zu Oxyd reducirt, indem sich der Schwefel mit $\frac{1}{4}$ ihres Sauerstoffs verbindet. Wäre die Spießglanzasche reine antimonige Säure, so müsste man 58 Th. mit 7 Th. Schwefelantimon zusammenschmelzen, um reines Oxyd zu haben; da sie aber noch unverbranntes Schwefelantimon enthält, so reicht das vorhandene meistens hin, um diese Reduction zu Oxyd zu bewerkstelligen. Die geschmolzene Masse wird nach dem Erkalten auf eine Eisenplatte ausgegossen; das erhaltene Glas ist, wenn alle antimonige Säure zerlegt ist, stets durchsichtig und, je nach dem Gehalt an überschüssigem Schwefelantimon, entweder gelbroth, rothbraun oder

dunkelrothbraun; ist es wenig gefärbt und undurchsichtig, dabei nicht krystallinisch, so war Mangel an Schwefelantimon.

Früher bereitete man das Oxyd durch anhaltendes Schmelzen des Metalls bei Luftzutritt in schiefstehenden, hohen Tiegeln; das Metall verbrennt und es bildet sich eine krystallinische Decke von Oxyd, welches bei höherer Temperatur sublimirt und sich in dem oberen Theile des Tiegels in Gestalt blendendweißer, sehr glänzender Nadeln (*flores antimonii*) anlegt. Man kann sich nach dieser Methode das Oxyd ziemlich leicht und in beliebiger Menge darstellen, und keine der vorher beschriebenen Methoden liefert es von eben so ausgezeichneter Schönheit.

Lässt man glühend vor dem Löthrohr geschmolzenes Antimon auf der Kohle erkalten, so umgiebt sich beim Erkalten die Metallkugel mit einem Netzwerk von Antimonoxydkristallen.

Das reine Antimonoxyd ist blendendweiß, das auf nassem Wege dargestellte ist ein perlweißes Pulver; es krystallisirt in zwei Formen, die sich geometrisch nicht auf einander zurückführen lassen. Auf den schönen prismatischen Nadeln des auf trockenem Wege dargestellten Antimonoxyds bemerkt man stets die andern dem regulären Krystallsysteme angehörenden Octäeder; sie sind meistens wohl ausgebildet und von ausgezeichneter Schönheit. Es ist isomorph mit der arsenigen Säure; specifisches Gewicht = 5,56. In der Rothglühhitze geschmolzen, ist es gelblich und nach dem Erkalten krystallinisch, mattweiß, in höherer Temperatur flüchtig und sublimirbar; an der Luft geghüt, verwandelt es sich durch Aufnahme von Sauerstoff in antimonige Säure, wird durch Kohle und Wasserstoffgas leicht zu Metall reducirt; es bildet mit Wasser kein Hydrat, ist etwas löslich im Wasser, ohne Reaction auf Pflanzenfarben, ist Bestandtheil der Antimonoxydsalze, vereinigt sich mit Alkalien (s. Antimonoxyd-Alkalien), wird durch Digestion mit einem alkalischen Schwefelmetall nur zum Theil in Schwefelantimon verwandelt (s. Antimonoxyd, Verbindung mit Schwefelmetallen); es schmilzt mit Schwefelantimon in allen Verhältnissen zusammen.

J. L.

Antimonoxyd-Alkalien. Auf nassem Wege bereitetes Antimonoxyd, mit kaustischen Alkalien digerirt, verbindet sich damit leicht zu einem schweren, körnig-krystallinischen, weißen Pulver. Diese Verbindungen (unterantimonigsäure Alkalien) sind im Wasser schwerlöslich, in der Wärme leichter; mit den verdünnten Laugen der Alkalien gekocht, lösen sie sich ziemlich leicht, in concentrirten Alkalilaugen sind sie schwieriger löslich; alle ihre Auflösungen, der Luft ausgesetzt, verändern sich sehr schnell, es wird Kohlensäure und Sauerstoff mit großer Begierde aufgenommen, und es bilden sich an den Wänden und an dem Boden der Gefäße sehr regelmäßige Kristalle von säuren antimonigsäuren Alkalien.

Kohlensäure Alkalien werden von Antimonoxyd in der Kälte auf nassem Wege nicht zerlegt, nur sehr schwierig beim Kochen; auf trockenem Wege wird die Kohlensäure ausgetrieben. Es entstehen bei Gegenwart von überschüssigem Oxyd leicht schmelzbare Verbindungen; bei Ueberschuss der kohlensäuren Alkalien müssen sie zum Schmelzen einer höheren Temperatur ausgesetzt werden, und in diesem Fall zerlegt sich die Antimonoxydverbindung in Metall, was sich abscheidet, und in antimonigsäures Alkali.

J. L.

Antimonoxydsalze. Das Antimonoxyd ist die einzige Oxydationsstufe des Antimons, welches fähig ist, mit Säuren Salze zu bilden. Da es 3 At. Sauerstoff enthält, so enthalten seine neutralen Salze 3 At. Säure. Die Salze, so wie ihre Auflösungen, sind farblos, wenn die Säure ungefärbt ist; sie sind im Wasser schwer löslich und werden bei Behandlung mit viel Wasser, hauptsächlich von kochendem, entweder in Oxyd oder in ein basisches Salz und in ein saures Salz zerlegt. Durch Zusatz von Weinsäure kann die Zersetzung durch Wasser völlig verhindert werden. Die sauren Auflösungen des Oxyds werden durch reine und kohlensaure Alkalien weiß niedergeschlagen, durch Schwefelwasserstoffsäure lebhaft orangefarben, durch alkalische Schwefelmetalle rothbraun; diese beiden Niederschläge sind in einem Ueberschuss der alkalischen Sulfüre in der Wärme leicht löslich; Kaliumeisencyanür bildet einen weißen Niederschlag, Kaliumeisencyanid trübt die Auflösungen nicht. Eisen, Zink und Zinn schlagen aus den Auflösungen metallisches Antimon vollständig nieder; das hierbei erhaltene Metall ist pyrophorisch; es entzündet sich beim Austrocknen selbst in gelinder Wärme.

Das Antimonoxyd bildet mit organischen Säuren eine Reihe von Doppelsalzen, mit saurem weinsauren Kali bildet es eine eigenthümliche basische Verbindung, den Brechweinstein, worin das Antimonoxydsalz nur $\frac{1}{3}$ von derjenigen Säurequantität enthält, welche die neutralen Antimonoxydsalze der anorganischen Säuren enthalten. Alle Antimonoxydsalze wirken brechenerregend.

Berzelius vermuthet, dass dieses Oxyd zwei Reihen von Salzen bildet, das octaëdrische eine Reihe von anderen Salzen, als das prismatische Oxyd (s. S. 429). Für diese Meinung führt er sein Verhalten zu weinsaurem Kali an, bei dessen Bereitung man in der Mutterlauge zuweilen ein gummiartiges Salz erhält, welches weinsaures Kali und Antimonoxyd enthält; da aber der Brechweinstein eine Verbindung ist von basisch weinsaurem Antimonoxyd mit neutralem weinsauren Kali, so dürfte es leicht seyn, dass das erwähnte gummiartige Salz nichts weiter ist, als die neutrale Verbindung $KT, Sb_2O_3T_3$. Es ist eben so wahrscheinlich, dass dieses Salz in beiden Zuständen die verschiedenen Modificationen der Weinsäure enthält; in beiden Fällen wäre die Verschiedenheit unabhängig von dem Antimonoxyd. Dieser Gegenstand verdient, mit Aufmerksamkeit untersucht zu werden. J. L.

Antimonperchlorid. Sb_2Cl_{10} . *Chloridum stibicum* (Berzelius). Zur Darstellung dieser der Antimonsäure proportionalen Verbindung wird wasserfreies Antimonchlorür bei gelinder Wärme geschmolzen und so lange, durch concentrirte Schwefelsäure, getrocknetes Chlorgas hineingeleitet, bis dieses nicht mehr aufgenommen wird. Wenn die Operation einige Zeit im Gange erhalten worden ist, muss man die Flüssigkeit von außen abkühlen, indem das Chlorür in dem nämlichen Grade leichtflüssig wird, als es Chlor aufgenommen hat. Das Antimonperchlorid ist eine wasserhelle oder kaum gelblich gefärbte, sehr flüssige Flüssigkeit, welche sehr flüchtig ist und an feuchter Luft dicke weiße Dämpfe bildet. Beim Erhitzen wird sie zerlegt in Chlorgas, mit welchem sich eine gewisse Portion Perchlorid verflüchtigt, und in Antimonchlorür. Aus feuchter Luft zieht die Verbindung mit großer Begierde Wasser an; bei einer gewissen Quantität bemerkt man die Bildung von durchsichtigen wasserhaltigen Kristallen. Bei Vermischung mit

viel Wasser wird das Perchlorid augenblicklich unter Erhitzung zu einem weissen Brei von Antimonsäurehydrat und in Salzsäure zersetzt. Oelbildendes Gas wird davon in grosser Menge aufgenommen; setzt man nach der Sättigung Wasser zu und destillirt, so destillirt reiner Chlorkohlenwasserstoff (Oel des ölbildenden Gases) über; es bildet ferner eine Verbindung mit wasserfreiem Ammoniakgas. J. L.

Antimonpersulfid ($Sb_2 S_5$). — Synonym Spiessglanzschwefel; Goldschwefel. — *Sulphidum stibicum* (Berzelius); *Sulphur stibiatum aurantiacum*; *Sulphur auratum*; *Sulphur auratum antimonii tertiae praecipitationis*. Schweflungsstufe des Antimons, deren Schwefelgehalt dem Sauerstoff der Antimonsäure proportional ist. Eine Auflösung von Antimonsäure, deren Abscheidung durch Zusatz von Weinsäure verhindert wurde, in Salzsäure, giebt mit Schwefelwasserstoffsäure einen feuerfarbenen Niederschlag, welcher, ausgewaschen und getrocknet, diese Verbindung darstellt.

Am bequemsten und reinsten erhält man diese Schweflungsstufe durch Zersetzung einer Auflösung von 1 Th. Antimonpersulfid-Natrium (s. d. Art.) in 12 Th. Wasser mit verdünnter Schwefelsäure, bis die Flüssigkeit keinen Niederschlag mehr giebt; der Niederschlag wird mit kaltem Wasser ausgewaschen und bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet.

Jede lösliche Antimonleber (s. Antimonsulfür, Verhalten zu Schwefelmetallen) verwandelt sich, wenn man ihre Auflösung mit überschüssigem Schwefel kocht, in eine Verbindung von Antimonpersulfid mit dem alkalischen Schwefelmetall. Je nach der Menge des vorhandenen Schwefelalkalimetalls bildet sich hierbei aber auch eine höhere Schweflungsstufe des Kaliums oder Natriums, und man hat in Auflösung unter allen Umständen ein Gemenge von beiden. Wird nun diese Flüssigkeit, ohne die beigemischte höhere Schweflungsstufe des Alkalimetalls abzuscheiden, durch eine Säure zersetzt, so scheidet sich kein reines Antimonpersulfid ab, sondern ein Gemenge davon mit Schwefelmilch. Von dieser Beschaffenheit sind die Niederschläge, welche unter dem Namen Goldschwefel in der Medicin angewendet werden. Seines wechselnden Gehalts an überschüssigem Schwefel wegen sollte dieses Präparat aus der Arzneikunde entfernt, und statt dessen das reine Antimonpersulfid angewendet werden.

Es folgen hierbei einige Vorschriften zur Darstellung des mit Schwefelmilch gemengten Präparats, welche übrigens nur in der Art der Darstellung der Antimonleber von einander abweichen. Reines Antimonsulfür (Schwefelantimon) wird in Kalilauge bis zur Sättigung aufgelöst, sodann so viel Schwefel der kochenden Flüssigkeit zugesetzt, bis keiner mehr davon aufgenommen wird; oder man schmilzt 24 Th. saures schwefelsaures Kali (Rückstand der Salpetersäurebereitung) mit 12 Th. Schwefelantimon und $4\frac{1}{4}$ Th. Kohle, oder 4 Th. kohlsaures Kali, 5 Th. Schwefelantimon und 1 Th. Schwefel zusammen. Die Auflösungen der geschmolzenen Gemische werden in kochendem Wasser gelöst und mit Schwefelsäure niedergeschlagen; hierbei ist zu beachten, dass der Niederschlag bei einer gewissen Verdünnung am feurigsten ausfällt.

Das Antimonpersulfid ist ein leichtes, lockeres, lebhaft orangefarbenes oder hellrothbraunes, nicht kristallinisches Pulver; geschmack- und geruch-

los; löst sich leicht und vollständig in den Alkalien, wobei Ammoniak einen Rückstand von Schwefel oder Antimonsulfür hinterlässt, wenn ihm diese beigemischt waren. Beim Erhitzen giebt es Schwefel ab und verwandelt sich in die niedrigste Schweflungsstufe des Antimons; es verbindet sich mit anderen Schwefelmetallen zu Schwefelsalzen, deren Zusammensetzung den antimonsauren proportional ist.

Die bekanntesten dieser Verbindungen sind die mit den niedrigsten Schweflungsstufen der Alkalien; sie sind im Wasser leicht löslich und kristallisirbar; ihre Auflösungen, welche alkalisch reagieren, werden durch Säuren unter Entwicklung von Schwefelwasserstoffsäure und unter Fällung von Antimonpersulfid zerlegt; mit Auflösungen von anderen Metallsalzen vermischt, erhält man Niederschläge, in denen das alkalische Schwefelmetall ersetzt ist durch die nämliche Schweflungsstufe eines andern Metalls. Durch kohlen-saures Ammoniak wird ihre Auflösung nicht verändert; sie ertragen ohne Zersetzung die gewöhnliche Rothglühhitze.

In den ältesten Zeiten bereitete man dieses Präparat aus Antimonleber, deren Auflösung einige Zeit der Luft ausgesetzt gewesen ist (s. S. 441). Wenn diese Auflösung noch gleichzeitig die niedrigste Schweflungsstufe des Antimons (Antimonsulfür) enthält, so wird diese bei Zusatz von Säure zuerst niedergeschlagen; im Anfange ist alsdann die Farbe des Niederschlags kermesbraun, sobald er orangefarben wird, ist die Abscheidung des letzteren beendigt, und bei weiterem Zusatz von Säure erhält man reines Antimonpersulfid.

Aus einer jeden Antimonleber kann man reines Antimonpersulfid bereiten, wenn man die Flüssigkeit mit Schwefel und gleichzeitig mit gepulvertem Schwefelantimon kocht und die Auflösung sodann mit einer Säure mit der Vorsicht zerlegt, den ersten dunkel gefärbten Niederschlag zu entfernen; giebt eine Probe der erhaltenen Flüssigkeit mit kohlen-saurem Ammoniak keinen Niederschlag, so ist man sicher, dass die Flüssigkeit kein Antimonsulfür enthält, und in diesem Falle kann sie ohne Weiteres gefällt werden.

J. L.

Antimonpersulfid - Calcium (*Sulpho stibias-calcicus* (Berzelius). — Antimonpersulfid - Schwefelcalcium; synonym: Schwefelantimoncalcium; Kalkerdige Spießglanzleber; Hoffmann's Spießglanzkalk mit Schwefel. — *Calcaria sulphurato-stibiata*; *Sulphuretum stibii cum calce*; *Calx antimonii cum sulphure Hoffmanni*). Ein Gemenge von dieser Verbindung mit überschüssigem Kalk und Antimonsafran wurde im 18ten Jahrhundert von Hoffmann entdeckt und als Geheimmittel verkauft.

Zu seiner Darstellung werden 3 Th. Schwefelantimon, 4 Th. Schwefel, 16 Th. gebrannter Kalk, oder 8 Th. präparirte Austerschalen, 1 Th. Antimon und 2 Th. Schwefel, aufs feinste gepulvert und innig gemengt, so lange einer schwachen Rothglühhitze ausgesetzt, bis eine Probe der Masse gelb oder gelbbraunlich erscheint. Man erhält ein weißgelbliches, gelbliches oder bräunlichgelbes Pulver, welches an feuchter Luft nach Schwefelwasserstoffsäure riecht, scharf und schwefelartig schmeckt.

Es löst sich im Wasser schwer und nur theilweise auf; die Auflösung ist farblos und enthält Antimonpersulfid in Verbindung mit Schwefelcalcium; sie verhält sich gegen Säuren und andere Körper, wie die übrigen Antimonsulfid-Verbindungen.

J. L.

Antimonpersulfid - Natrium (*Sulpho stibias-natricus c. aq.* (Berzelius). — Antimonpersulfid-Schwefelnatrium. — *Natrium sulfantimoniatum.* — Antimonsulfid-Natrium. — *Sulpho stibias-natricus.* — Schwefelhaltiges hydrothionsaures Antimonoxyd-Natrium. — *Sulphuretum stibii et natrii cum aqua.*) Entdeckt von Schlippe.

Formel: $\text{Sb}_2 \text{S}_5 \cdot \text{NaS} + 12 \text{aq.}$

Zusammensetzung:

1 At. Antimonpersulfid	=	2618,73	58,11
1 At. Schwefelnatrium	=	492,06	11,03
12 At. Wasser	=	1349,75	30,26
<hr/>			
1 At. kristallisirtes Salz	=	4460,54	100,00

Zur Darstellung dieses Salzes digerirt man bei gewöhnlicher Temperatur in einem verschließbaren Gefäße unter häufigem Umrühren ein Gemenge von 11 Th. geschlämmtem Schwefelantimon, 13 Th. kristallisirtem kohlen-sauren Natron, 1 Th. Schwefelblumen, 5 Th. gebranntem, vorher gelöschtem Kalk und 20 Th. Wasser. Nach 24 Stunden wird die Lauge abgeseiht, der Rückstand mit Wasser mehrmals ausgewaschen, und Lauge und Waschwasser in einer Porcellanschale oder einem blanken eisernen Kessel so weit abgedampft, bis eine kleine Probe nach dem Erkalten Kristalle giebt. Man läßt alsdann das Ganze ruhig erkalten, wäscht die gebildeten Kristalle mit reinem Wasser mehrmals ab, und trocknet sie an der Luft oder besser unter einer Glocke oder einem andern passenden Gefäße, unter welches man gleichzeitig gebrannten Kalk, concentrirte Schwefelsäure etc. zur Aufnahme des Wasserdampfes gestellt hat.

Nach obiger Vorschrift erhält man die Verbindung schneller, wenn die Mischung zwei Stunden lang gekocht wird.

Man kann auch Natronschwefelleber, gleichgültig, auf welche Weise sie dargestellt worden, mit Schwefelantimon und Schwefelblumen kochend sättigen und bei Abdampfung und Concentration die nämliche Verbindung erhalten. Ein Gemenge von 8 Th. Glaubersalz (wasserfrei), 4 Th. Schwefelantimon und 2 Th. Kohle, nach dem Schmelzen in Wasser gelöst und mit 1 Th. Schwefel gekocht (Schlippe), oder von 12 Th. kohlen-saurem Natron (trocknes), 7 Th. Schwefel, 12 Th. Schwefelantimon und $1\frac{1}{2}$ Kohle (*Pharm. Boruss.*), geschmolzen und in heißem Wasser gelöst, liefert die Verbindung ebenfalls. Schmilzt man schwefel-saures Natron, Schwefelantimon und Kohle ohne weiteren Zusatz von Schwefel zusammen, so erhält man nach dem Auflösen und Abdampfen die nämliche Verbindung, obwohl in geringerer Menge, als wenn man noch Schwefel zusetzt. Die Ursache ihrer Bildung liegt in diesem Falle darin, dass nur die Schwefelsäure und ein Theil des Natrons durch die Kohle reducirt werden, in der Art also, dass die geschmolzene Masse freies Natron und die höhere Schwefelungsstufe des Antimons enthält.

Das Antimonpersulfid-Natrium erhält man in großen, durchsichtigen, farblosen, meist gelblichen Kristallen, welche in heißem Wasser sehr leicht, in 3 Th. kaltem löslich sind; die Auflösung besitzt einen kühlend-salzigen Schwefelgeschmack, reagirt alkalisch, verändert sich schnell an der Luft, indem sich die Bestandtheile, und zwar das alkalische Schwefelmetall zuerst, oxydiren. Die Kristalle werden an der Oberfläche braun, namentlich bei Gegenwart von Feuchtigkeit; durch Weingeist wird die wässerige Auflösung gefällt. J. L.

Antimonpersulfid-Kalium. Diese Verbindung kann ganz auf die nämliche Weise, wie die vorhergehende, bereitet werden, wenn man dem Natron oder Natronsalz Kali oder ein Kalisalz substituirt. Die Eigenschaften sind die nämlichen, wie die der Natriumverbindung; sie ist aber leichter im Wasser löslich und schwieriger kristallisirbar.

J. L.

Antimonsafran (*Crocus antimonii*). Mit diesem Namen bezeichnet man ein Gemenge von Antimonoxyd-Kali mit Schwefelantimon-Antimonoxyd, welches durch Verpuffen von gleichen Theilen Schwefelantimon und Salpeter gebildet wird, und nach dem Auslaugen der geschmolzenen Masse zurückbleibt. Es ist nöthig, dass die Materien, welche zu dieser Darstellung dienen, sehr fein gepulvert und aufs innigste gemischt sind. Die geschmolzene Masse besteht aus zwei Lagen; die obere ist schmutziggelb, die untere schwarzbraun und glasartig. Durch das Auslaugen wird Schwefelkalium ausgezogen, und der Rückstand besteht alsdann aus dem obigen Gemenge. Der Salpeter reicht nicht hin, um alles Antimon und den Schwefel zu oxydiren. Die entstehenden höheren Oxydationsstufen des Antimons werden beim Schmelzen mit überschüssig vorhandenem Schwefelantimon zu Oxyd reducirt, welches zum Theil mit dem Alkali, zum Theil mit dem Schwefelantimon sich vereinigt.

Durch Kochen von Kalilauge mit feingepulvertem Schwefelantimon erhält man einen gelben, pulverigen Rückstand von ähnlicher Zusammensetzung; er schmilzt für sich zu einem klaren gelblichen Glase, löst sich durch fortgesetzte Digestion in Kalilauge auf, giebt an verdünnte Salzsäure Antimonoxydkali ab, und hinterlässt die Verbindung von Oxyd mit Schwefelantimon; in concentrirter Salzsäure ist er in der Wärme unter Entwicklung von Schwefelwasserstoffsäure löslich. Man bedient sich des *Crocus antimonii*, seines Antimonoxydgehaltes wegen, zur Darstellung von Brechweinstein und Antimonchlorür.

J. L.

Antimonsäure. Sb_2O_5 . *Acidum stibicum* (Berzelius). — Am leichtesten erhält man diese Säure, wenn 1 Th. Antimon mit 4 bis 5 Th. salpetersaurem Kali, beide feingepulvert, gemischt, nach und nach in einen glühenden Tiegel getragen, die geglühte weiße Masse mit Wasser gewaschen und zuletzt, um alles Kali daraus zu entfernen, mit Salpetersäure digerirt und nach dem Trocknen geglüht wird.

Im reinen Zustande ist sie citrongelb, beim Erhitzen dunkler gelb, im Wasser unauflöslich und ohne Wirkung auf Pflanzenfarben; beim Glühen entwickelt sie Sauerstoffgas und hinterlässt antimonige Säure. Metalle, Schwefel und andere brennbare Körper entziehen ihr in der Glühhitze ebenfalls Sauerstoff, wodurch sie in Metall, oder in eine niedrigere Oxydationsstufe, oder, indem das Antimon mit den zugesetzten Körpern sich vereinigt, in neue Verbindungen übergeht. Sie bildet mit Wasser ein Hydrat, welches aus auflöslichen antimonsauren Salzen durch starke Säuren in Gestalt weißer Flocken niederfällt, oder welches zurückbleibt, wenn das Glühen der obenerwähnten weißen Masse vermieden wird. Am reinsten erhält man das Hydrat durch Zersetzung des Antimonperchlorids mit Wasser und Auswaschen des blendendweißen Niederschlags; seiner Feinheit wegen geschieht dies am besten durch Decantation.

Das Hydrat der Antimonsäure enthält 1 Atom Wasser (5,09 pCt.), welches sie beim Glühen verliert; es ist im Wasser etwas auflöslich, rö-

thet die Pflanzenfarben und zersetzt die kohlen-sauren Alkalien in der Kälte.

Das Antimonsäurehydrat ist in einem Ueberschuss von kochender concentrirter Salzsäure auflöslich. Die Auflösung wird durch Wasser nicht gefällt, wenn es in großer Menge und auf einmal zugesetzt wird; es schlägt sich aber Antimonsäure nieder, wenn der Zusatz von Wasser nach und nach und in kleinen Mengen geschieht. Die Antimonsäure verbindet sich mit den Basen zu den antimonsauren Salzen, in ätzendem Ammoniak löst sich das Hydrat in der Wärme auf; bleibt hierbei ein Rückstand, so ist dies saures antimonsaures Ammoniak; es löst sich in den alkalischen Schwefelmetallen unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff auf, ohne dass es selbst eine Veränderung erleidet.

J. L.

Antimonsaure Salze. Die Verbindungen der Antimonsäure mit den Basen können theils direct, oder durch doppelte Wahlverwandschaft, oder durch Glühen von Antimon mit den entsprechenden salpetersauren Salzen hervorgebracht werden. In den neutralen antimonsauren Salzen verhält sich der Sauerstoff der Base zu dem der Säure, wie 1 : 5.

Geglühte Antimonsäure zerlegt nur auf trockenem Wege die kohlen-sauren Alkalien, mit Kalihydrat gekocht, wird sie hingegen aufgelöst. Diese Säure bildet saure und neutrale Salze; die sauren sind ohne Ausnahme sehr schwerlöslich oder unauflöslich, nur die neutralen antimonsauren Alkalien sind im Wasser löslich. Diese Auflösungen werden durch schwache Säuren zerlegt, indem ein saures antimonsaures Alkali gefällt wird; starke Säuren schlagen daraus Antimonsäurehydrat nieder. Alle unauflöslichen antimonsauren Salze werden ebenfalls durch starke Säuren zersetzt, indem die Base entzogen wird. Werden sie erhitzt, so geben sie eine gewisse Portion Wasser ab und ändern dabei ihre Farbe; bei weiterem Erhitzen verglimmen sie unter lebhafter Lichtentwicklung, ohne an Gewicht zu verlieren, und werden alsdann von Säuren nur schwierig zersetzt.

Antimonsaures Kali. $Sb_2 O_5 + KO$. Man trägt ein inniges Gemenge von Antimon mit 4 bis 5 Th. salpetersaurem Kali nach und nach in einen glühenden Tiegel, und wäscht die erkaltete weiße Masse mit kaltem Wasser aus. Siedendes Wasser löst sodann neutrales Salz daraus auf. Die Auflösung giebt beim Abdampfen eine syrupdicke Flüssigkeit, welche sich bei weiterem Verdunsten in eine weiße kristallinische Salzmasse verwandelt, die, stärker erhitzt, honiggelb, und bei Entfernung von allem Wasser wieder weiß wird. Das wasserfreie neutrale antimonsaure Kali ist in kaltem Wasser schwer, in heißem leicht auflöslich, in alkalischen Flüssigkeiten unauflöslich; die wässrige Lösung besitzt einen metallischen, bittern alkalischen Geschmack. Die Auflösung wird von den Säuren zersetzt, die entweder einen Theil oder alles Alkali entziehen.

Das nach dem Auskochen zurückbleibende weiße Pulver ist saures antimonsaures Kali.

Wenn zur Darstellung dieses Präparats Schwefelantimon anstatt des reinen Antimons angewendet wird, so erhält man das *Antimonium diaphoreticum*.

J. L.

Antimonsilber (Spießglanzsilber. — *Argent antimo-*

nial. — *Antimonial Silver*). Ein Silbererz, welches selten in Kristallen erscheint, die sich auf eine gerade rhombische Säule von $118^{\circ} 4'$ beziehen lassen; meist ist es massig, von knolliger, kugelig oder nierenförmiger Außenfläche und von körnigem, strahligblättrigem oder derbem Gefüge; silberweiß, metallglänzend, nur oft gelb, grau oder schwarz angelauten. Es ist härter als Kalkspath und hat ein spezifisches Gewicht = 9,4 bis 9,8. Im Bruche ist es uneben; der Strich metallglänzend. Vor dem Löthrohr schmilzt es leicht zu einem grauen, spröden Metallkorne. Nach Klaproth (Beiträge, II. 298., III. 173.) besteht es aus 76 Th. Silber und 24 Th. Antimon, und ist somit = $\text{Ag}_2 \text{Sb}$. — Es findet sich sparsam auf Gängen im Ur- und Uebergangsgebirge; so zur Grube St. Wenzel bei Wolfach im Schwarzwalde, zu St. Andreasberg am Harze, zu Allemont in Frankreich u. s. w. Als reiches Silbererz wird es vom Bergmanne sehr geachtet.

Antimonsulfid. $\text{Sb}_2 \text{S}_3$. *Sulfidum stibiosum* (Berzelius). Antimonverbindung, deren Schwefelgehalt dem Sauerstoffgehalt der antimonigen Säure proportional ist. — Antimonigsäure Salze mit alkalischer Basis in Salzsäure gelöst geben mit Schwefelwasserstoffsäure einen feuerrothen Niederschlag, welcher diese Verbindung ist. Zerlegt sich beim Glühen in Sulfür und Schwefel, beim Kochen mit Salzsäure in Schwefelwasserstoff und Schwefel J. L.

Antimonsulfür (*Sulphuretum stibicum* (Berzelius). — Schwefelspießglanz; Anderthalb-Schwefelantimon; rohes Antimon. — *Stibium sulphuratum nigrum*; *Sulphuretum stibii*; *Sesquisulphuretum stibii*; *Antimonium crudum*; *Lupus metallorum*). Diese Verbindung findet sich in der Natur ziemlich häufig, wiewohl nie rein, sondern verbunden oder gemengt mit anderen Schwefelmetallen; von dem begleitenden Gestein wird sie durch Ausschmelzen befreit. Man unterscheidet Antimonsulfür, welches auf trockenem, von dem nämlichen Körper, welcher auf nassem Wege bereitet worden ist.

Es giebt nur eine einzige Methode, sich Antimonsulfür in reinem Zustande auf trockenem Wege zu verschaffen, und diese besteht darin, dass man 13 Th. gereinigtes Antimon mit 5 Th. Schwefelblumen, beide sehr feingepulvert und wohlgemischt, nach und nach in kleinen Portionen in einen hessischen Schmelztiegel trägt und zusammenschmilzt; in dem Moment der Verbindung bemerkt man eine schwache Feuererscheinung. Wenn das Antimon nicht sehr fein zertheilt dem Schwefel dargeboten wird, so entgeht eine Portion davon der Verbindung; am Boden des Tiegels oder des Gießbuckels, in welchen man die flüssige Masse ausgegossen hat, findet man alsdann einen Regulus, der sich übrigens leicht von dem obenaufsitzenden Schwefelmetall trennt.

Das Antimonsulfür ist eisengrau; das natürliche grauschwarz, von metallischem Glanz, leicht pulverisirbar; das alkoholisirte Pulver besitzt, auf Papier gestrichen, eine schwarzrothe Farbe; es ist etwas schwerflüssiger, als das Metall; es kristallisirt beim Erkalten in strahlig vereinigten, glänzenden Nadeln; es ist flüchtig, wenn es an der Luft oder in einem Gasstrome erhitzt wird; nicht destillirbar; in gewöhnlichen Tiegeln der Weisglühhitze ausgesetzt, verflüchtigt sich Schwefel (10 bis 12 pCt. nach Berthier); an der Luft schwach glühend erhalten, oxydirt es sich leicht, der Schwefel entweicht als schweflige Säure; in der

Weißglühhitze wird es bei Zusatz von Kohle unter Bildung von Schwefelkohlenstoff zerlegt, es bleibt Metall zurück (Berthier). Beim Glühen in Wasserstoffgas wird es vollkommen unter Bildung von Schwefelwasserstoff entschwefelt. Viele Metalle, selbst Silber, entziehen ihm den Schwefel in der Glühhitze und scheiden Antimon ab. Durch Säuren wird es leichter angegriffen, als das Metall; in Chlorwasserstoffsäure ist es ohne Rückstand in der Wärme löslich; mit Antimonoxyd zusammengeschmolzen, wird es nicht zersetzt; die höheren Oxydationsstufen des Antimons werden unter denselben Umständen in Oxyd zurückgeführt unter Bildung von schwefeliger Säure.

Das im Handel vorkommende Antimonsulfür unterscheidet sich in seinen äußeren Eigenschaften nur wenig von dem reinen, es giebt aber gewöhnlich kein rothschwarzes, sondern ein schwarzes Pulver; es ist nie rein, sondern stets gemengt mit wechselnden Quantitäten Schwefelblei, Schwefeleisen, Schwefelkupfer und Schwefelarsenik; nichtsdestoweniger wird es ohne weitere Reinigung beinahe in allen Ländern zur Darstellung pharmaceutischer Präparate und als Arzneimittel angewendet, was um so weniger zu begreifen ist, da Schwefelblei und Schwefelarsen eine energische Wirkung auf den Organismus besitzen, und jedenfalls die specifische Wirkung des Antimons ändern. Die Prüfung des Schwefelantimons auf diese Beimischungen ist sehr einfach. Die Materie wird aufs feinste gepulvert und mit concentrirter reiner Chlorwasserstoffsäure so lange kochend behandelt, bis man keine Entwicklung von Schwefelwasserstoffsäure mehr bemerkt; den Rückstand, welcher allen Arsenik als Schwefelarsenik enthält, kocht man zum zweitenmale mit Salzsäure, setzt nachher eine Auflösung von Weinsäure hinzu und wäscht ihn vollkommen aus. Man mischt nun den noch feuchten Rückstand mit etwas kohlensaurem Natron, und behandelt ihn ganz so, wie bei der Reduction des Schwefelarsens (s. Arsen, Entdeckung des) angegeben ist. In der Glasröhre sublimirt metallisches Arsen. Eisen, Kupfer und Blei entdeckt man ganz auf die nämliche Weise, wie bei der Prüfung des metallischen Antimons auf seine Reinheit (s. S. 418) angegeben.

Wenn die Quantität des Schwefelbleis in dem Schwefelantimon nicht sehr gering ist, so entscheidet über sein Vorhandenseyn sogleich die Bildung von seidenglänzenden feinen Kristallen von Chlorblei, wenn man die Auflösung des Schwefelantimons in Salzsäure erkalten lässt.

Das kristallisirte Antimonsulfür erleidet an der Luft oder mit Wasser gekocht keine Veränderung, es verbindet sich aber mit Wasser zu Antimonsulfürhydrat; es verbindet sich mit Metalloxyden und mit den Sulfuren der Alkalimetalle, mit den letzteren zu eigenthümlichen Verbindungen, in denen es gegen das alkalische Schwefelmetall die Rolle einer Säure spielt.

Man hat die mannigfaltigsten Wege, um sich das Antimonsulfür in reinem Zustande auf nassem Wege darzustellen. J. L.

Antimonsulfür, amorphes. Wenn natürliches Schwefelantimon in einer Glasröhre zum schwachen Glühen erhitzt und schnell in kaltes Wasser geworfen wird, so giebt es, fein zerrieben, ein rothbraunes Pulver (Fuchs), während der nämliche Körper, ohne diese Behandlung erlitten zu haben, unter allen Umständen ein schwarzes Pulver liefert. (S. Amorph.) J. L.

Antimonsulfür auf nassem Wege (Oxydfreier Kermes). Die einfachste Methode, sich diese Verbindung in reinem Zustande zu verschaffen, ist die Behandlung von gewöhnlichem medicinischen Kermes (Antimonkermes) mit einer kochenden Auflösung von Weinsäure; diese Säure entzieht ihm seinen Gehalt an Oxyd und Kali, und hinterlässt reines Schwefelantimon.

Auf eine directere Weise erhält man diesen Körper, wenn man gleiche Theile sehr feinerriebenes gewöhnliches Schwefelantimon, kohlen-saures Kali und $1\frac{1}{2}$ Th. Kalkhydrat mit 15 Th. Wasser mischt, in einem verschließbaren Gefäße zwei Stunden in der Wärme digeriren lässt, die Flüssigkeit abfiltrirt, mit vielem Wasser verdünnt und so lange mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, als sich noch ein brauner Niederschlag bildet. Dieser Niederschlag ist eine Verbindung von Antimonsulfür mit Schwefelkalium; er wird zur Entfernung des letzteren mit verdünnter Schwefelsäure gekocht; es bleibt nach dem vollständigen Auswaschen reines Antimonsulfür auf nassem Wege zurück.

Unrein, nämlich mit Antimonoxyd und Schwefelnatrium in wechselnden Verhältnissen gemengt, erhält man diesen Körper durch Zusammenschmelzen von 2 Th. Antimon, 1 Th. Schwefel und 3 Th. kohlen-saurem Natron (*Pharmacopoea Borussica*), oder von 16 Th. Schwefelantimon, 3 Th. Schwefel und 32 Th. kohlen-saurem Kali (Buchholz), oder von 3 Th. kohlen-saurem Kali und 8 Th. Schwefelantimon, beim anhaltenden Kochen dieser geschmolzenen Massen, nach dem Filtriren der Flüssigkeit, beim Erkalten derselben, in Gestalt eines braunen Niederschlags.

Mit alkalischen Schwefelmetallen verbunden, erhält man den nämlichen Körper, wenn Kaliumsulfür (KS) mit gewöhnlichem gepulverten Schwefelantimon (Berzelius) eine Zeitlang gekocht, nach dem Erkalten der filtrirten Flüssigkeit; oder beim Kochen von Antimon-sulfid-Natrium mit metallischem Antimon (Duflos); oder beim Zusammenschmelzen von 24 Th. schwefelsaurem Kali, 4 Th. Kohle, 24 Th. Schwefelantimon (Buchholz); oder von gleichen Theilen Schwefelantimon und Weinstein (Fabroni), wenn die geschmolzenen Materien mit Wasser ausgekocht und die Flüssigkeit erkalten gelassen wird. (S. Antimonsulfür, Verhalten zu alkalischen Schwefelmetallen.)

Das nach irgend einer der eben angegebenen Methoden erhaltene unreine Präparat wird rein und von constanter Beschaffenheit erhalten, wenn es mit verdünnter Weinsäure in der Wärme digerirt und nach der Hand mit kaltem Wasser wohl ausgewaschen und bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet wird. Das auf nassem Wege dargestellte Antimonsulfür besitzt eine schöne, lebhaftes, kermesbraune Farbe, stellt ein leichtes, lockeres, nicht kristallinisches Pulver dar, welches sich in der Wärme in kohlen-sauren Alkalien vollkommen löst; giebt, auf Papier gerieben, einen rothbraunen Strich; verliert bei 100° alles hygroskopische Wasser; trocken erhitzt, schmilzt es ohne Gewichtsverlust zu gewöhnlichem Schwefelantimon zusammen; ist geschmack- und geruchlos; verglimmt bei Berührung mit einem glühenden Körper zu Oxyd und antimoniger Säure; mit Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur mehrere Tage in Berührung, wird es schwarz, kristallinisch, und geht mit diesem Farbenwechsel aus dem amorphen Zustande in den des gewöhnlichen kristallisirten Antimonsulfürs über.

Wenn es mit Weinsäure in der Wärme Schwefelwasserstoff entwickelt, so enthält es ein alkalisches Schwefelmetall, und wenn die weinsaure Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoffgas einen feuerrothen Niederschlag giebt, so war ihm Antimonoxyd beigemischt.

Dieses Präparat besitzt auf den Organismus eine ähnliche, obwohl ungleich stärkere Wirkung, als das gewöhnliche schwarze Schwefelantimon; beide verhalten sich zu einander, wie Schwefelmilch zu Schwefelblumen. Es würde von entschiedenem Vortheil seyn, das auf nassem Wege dargestellte oxydfreie Schwefelantimon dem gewöhnlichen in der Arzneikunde zu substituiren; es ist von stets gleicher mechanischer und chemischer Beschaffenheit, wird leicht assimiliert, und seine Wirkung ändert sich nicht, wie so häufig die des schwarzen Schwefelantimons, je nachdem das letztere mit mehr oder weniger Sorgfalt in Pulver verwandelt worden ist.

J. L.

Antimonsulfürhydrat. Wenn man in eine Auflösung von Brechweinstein oder in die eines andern Antimonoxydsalzes Schwefelwasserstoffsäure leitet, so erhält man einen feuerrothen Niederschlag von flockiger Beschaffenheit; es ist eine Verbindung, verschieden von der vorigen durch einen constanten Wassergehalt. Nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser und Trocknen hat man dieses Hydrat vollkommen rein.

Getrocknet ist das Antimonsulfürhydrat von einer schönen, dunkeln Orangefarbe; verliert in der Wärme Wasser, sein ganzer Wassergehalt kann ihm aber erst bei 250°, wobei es schwarz wird, entzogen werden; es oxydirt sich leicht an der Luft; löst sich leicht und vollkommen in Chlorwasserstoffsäure (mit dieser Säure kalt in Digestion gesetzt, ändert es seine Farbe); in ätzenden Alkalien in der Kälte, in kohlsauren fixen Alkalien in der Wärme. Mit einer Quantität Salzsäure, welche nicht hinreicht, um es aufzulösen, bleibt ein Rückstand, welcher eine Verbindung ist von Oxyd und Sulfür; mit einigen Tropfen kaustischem Alkali in Berührung, wird es kermesbraun und verwandelt sich in zwei Verbindungen; die eine enthält Antimonoxyd und Schwefelantimon, die andere Schwefelantimon und Schwefelkalium.

J. L.

Antimonsulfür, Verhalten zu Metalloxyden. Die Wirkung, welche die Oxyde der Alkalimetalle auf das Schwefelantimon äußern, ist vorzugsweise studirt worden; sie ist auf nassem und trockenem Wege vollkommen gleich, und es genügt, die eine oder andere genau zu kennen, um sich alle Erscheinungen dieser Zersetzung, so verwickelt sie auch zu seyn scheinen, erklären zu können. Dieses Schwefelmetall verhält sich gegen Alkalien dem Schwefelarsenik (*Aurum pigmentum*) sehr ähnlich, aber die eigenthümliche Fähigkeit des Antimonsulfürs, mit den alkalischen Schwefelmetallen und mit Antimonoxyd Verbindungen in mannichfältigen Verhältnissen zu bilden, macht, dass die Zersetzungsproducte von denen des Schwefelarseniks abweichen.

Wirkung der ätzenden fixen Alkalien auf Schwefelantimon, dargestellt auf nassem Wege. Kali- oder Natronlauge löst schon in der Kälte auf nassem Wege dargestelltes Schwefelantimon, wenn es, mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührt, damit zusammengebracht wird, ohne Rückstand auf, vollkommene Auflösung. Diese Auflöslichkeit hat eine bestimmte Gränze.

Bringt man nämlich mehr Schwefelantimon mit der Lauge zusammen, als in der Kälte aufgelöst werden kann, so wird dieser Ueberschuss zersetzt, und nur eins der Producte dieser Zersetzung geht in die Auflösung ein, unvollkommene Auflösung; es bleibt ein körnig-kristallinischer, gelber Rückstand, welcher übrigens vollkommen verschwindet, wenn er wiederholt mit neuer Lauge digerirt wird.

Diese Erscheinung erklärt sich leicht aus den Zersetzungsproducten. Das alkalische Oxyd giebt nämlich seinen Sauerstoff an einen Theil des Schwefelantimons ab und verbindet sich mit seinem Schwefel; auf der einen Seite entsteht Schwefelkalium, auf der anderen Antimonoxyd; gegen 1 At. Antimonoxyd entstehen hierbei 3 At. der niedrigsten Schwefelungsstufe des Alkalimetalls. Schwefelkalium löst Schwefelantimon in beträchtlicher Menge auf, und Antimonoxyd bildet mit freiem Alkali eine in Wasser, namentlich aber in schwachen Alkalilauge, lösliche Verbindung. Die vollkommene Auflösung enthält demnach, neben freiem Alkali, alles in Wirkung tretende Schwefelantimon in der Form von

Schwefelkalium (3 KS)	Antimonoxyd ($\text{Sb}_2 \text{O}_3$)
und	Kali
Schwefelantimon ($\text{Sb}_2 \text{S}_3$)	Freies Kali

Die Auflöslichkeit des Schwefelantimons wird nun begrenzt durch die Auflöslichkeit des Antimonoxyds in der vorhandenen Alkalilauge. Ist diese mit Antimonoxyd-Alkali gesättigt, und wird derselben mehr Schwefelantimon zugesetzt, so geht die Zersetzung desselben durch das vorhandene freie Alkali wie vorher von statten, nur mit dem Unterschied, dass das neugebildete Antimonoxyd sich nicht auflösen kann; es bleibt ein Rückstand, welcher ein Gemenge ist von zwei Verbindungen, nämlich von Antimonoxyd-Alkali und Antimonoxyd-Schwefelantimon. Dieses Gemenge bezeichnet man gewöhnlich mit *Crocus antimonii*, Antimonsafran. Das auf Kosten des überschüssig zugesetzten Schwefelantimons neugebildete Schwefelkalium geht aber in die Auflösung ein, und mit ihm eine neue Portion Schwefelantimon. Die Flüssigkeit, welche oben unvollkommene Auflösung genannt wurde, enthält demnach, bei gleichem Volumen und Concentration, die nämliche Quantität Antimonoxyd-Alkali, wie die vollkommene Auflösung; sie enthält aber eine größere Menge Schwefelkalium und mehr Schwefelantimon. Das Verhalten beider Auflösungen gegen andere Körper erklärt sich aus dem Vorhergehenden leicht.

Wird die vollkommene Auflösung mit Wasser verdünnt, und vermischt man sie mit einer Säure, oder leitet Kohlensäure hinein, so entsteht ein feuerrother Niederschlag von reinem Schwefelantimonhydrat, ohne dass man die geringste Entwicklung von Schwefelwasserstoffsäure bemerkt. Es ist nämlich klar, dass die Schwefelmenge des Alkalisulfürs genau entspricht dem Sauerstoffgehalt des Antimonoxyds; beide befinden sich in der Flüssigkeit neben einander. Durch den Zusatz einer Säure muss mithin das Alkalisulfür zerlegt werden in Oxyd und in eine Quantität Schwefelwasserstoff, welche genau hinreicht, um mit dem Antimonoxyd Wasser und Antimonsulfür zu bilden.

Die unvollkommene Auflösung verhält sich anders. Der Zusatz einer Säure bewirkt zwar ebenfalls eine Fällung von Schwefelantimonhydrat, allein es entwickelt sich hierbei eine reichliche Quantität Schwefelwasserstoffsäure; dies kann natürlich nicht anders seyn, da das zur

Reduction desselben erforderliche Antimonoxyd bei der Bildung dieser Auflösung als *Crocus* zurückgeblieben ist.

Gegen kohlenensaures Ammoniak und doppelt kohlen saure Alkalien verhalten sich beide Auflösungen auf eine andere Weise. Werden sie im concentrirten Zustande damit vermischt, so erhält man einen schmutziggelbbraunen, gallertartigen Niederschlag, welcher eine unauflösliche Verbindung ist von 3 At. Schwefelantimon mit 1 At. Schwefelkalium oder Natrium, und es bleibt in der Flüssigkeit Schwefelkalium oder Natrium zurück. Es findet ferner eine Zersetzung des Antimonoxyd-Alkali's statt, von welchem der größte Theil niederfällt, wenn durch den Zusatz des doppelt kohlen sauren Salzes das ätzende Alkali in einfach kohlen saures übergeht. Die Abscheidung des Antimonoxyds wird aber nicht ausschließlich von dem Zusatz des doppelt kohlen sauren Salzes bewirkt, sondern da das Antimonoxyd eine ausgezeichnete Verwandtschaft zu Schwefelantimon besitzt, mit dem es Verbindungen in festen Verhältnissen bildet, so erfolgt bei der Abscheidung beider aus der nämlichen Flüssigkeit eine partielle Zersetzung des Schwefelantimon-Schwefelalkalimetalls, in der Art, dass ein Theil des letzteren vertreten wird durch Antimonoxyd.

Es ist klar, dass bei der Zersetzung der vollkommenen Auflösung mit doppelt kohlen sauren Alkalien der Niederschlag mehr Oxyd enthält, als bei der unvollkommenen; denn die letztere enthält, im Verhältniss zum aufgelösten Schwefelantimon, von Anfang an weniger Oxyd.

Mit einfach kohlen sauren fixen Alkalien lassen sich beide Auflösungen ohne Trübung mischen, nach einiger Zeit erstarrt aber die Mischung zu einer durchscheinenden braunen Gallerte, welche die nämlichen Bestandtheile wie der erwähnte Niederschlag enthält.

Die unvollkommene, d. h. die mit Schwefelantimon gesättigte Auflösung wird häufig beim Verdünnen mit Wasser gallertartig, indem mit der Concentration die Auflöslichkeit des Schwefelantimons in dem Schwefelkalium abnimmt; der Niederschlag ist rothbraun und enthält die öfterwähnte Verbindung von Antimonsulfür mit alkalischem Schwefelmetall und eine gewisse Portion Schwefelantimon-Antimonoxyd.

Mit einem löslichen Bleisalze vermischt, geben beide Auflösungen einen Niederschlag, welcher, neben freiem Bleioxyd, Schwefelblei, Schwefelantimon und Antimonoxyd enthält.

Die vollkommene Auflösung absorbiert an der Luft mit Begierde Sauerstoffgas; nach einiger Zeit bemerkt man auf dem Boden des Gefäßes glänzende weiße Kristalle von antimonigsaurem Alkali, und mit doppelt kohlen sauren Alkalien vermischt, giebt sie jetzt keinen Niederschlag mehr; aber Säuren schlagen daraus Goldschwefel nieder unter Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas. Die Aenderung, welche die Auflösung erleidet, ist folgende:

Von den 3 At. Schwefelkalium (3 KS) oxydiren sich 2 At. Kalium, und diese geben ihren Schwefel an das aufgelöste Schwefelantimon ab; es entsteht Antimonpersulfid-Schwefelkalium ($Sb_2 S_5 + KS$). Bis zu dem Zeitpunkte, wo sich diese Verbindung gebildet hat, geht der Sauerstoff an das Alkalimetall; man bemerkt kein antimonigsaures Alkali; nachdem aber alles Antimonsulfür in Antimonpersulfid verwandelt ist, tritt der Sauerstoff der Luft an das aufgelöste Antimonoxydkali; das Oxyd geht in antimonige Säure über.

In dem Vorhergehenden sind die Veränderungen berührt worden,

welche Schwefelantimon, dargestellt auf nassem Wege, also in dem höchsten Zustande der Zertheilung, in der Kälte durch kaustische Alkalien erleidet. Die Wirkung der kaustischen Alkalien auf überschüssiges Schwefelantimon in der Hitze und die Producte, die sich hierbei bilden, sind die nämlichen, mit dem einzigen Unterschiede jedoch, dass sich in der heißen Flüssigkeit, und zwar in dem entstandenen Alkalisulfür, mehr Schwefelantimon auflöst, als sie in der Kälte zurückbehalten kann, woher es kommt, dass die Flüssigkeit beim Erkalten einen Niederschlag bildet, welcher alles überschüssige Schwefelantimon enthält. Dieser Niederschlag ist aber nicht reines Schwefelantimon, denn die Verwandtschaft dieses Körpers bedingt eine partielle Zersetzung der aufgelösten Materialien in der Art, dass eine Portion davon mit Schwefelalkalimetall, eine andere mit dem vorhandenen Antimonoxyd in Verbindung tritt. Dieser Niederschlag ist demjenigen ähnlich zusammengesetzt, welcher beim Zusatz von doppelt kohlensaurem Alkali zu der in der Kälte bereiteten Auflösung des Schwefelantimons in Aetzkali gebildet wird.

Wird die über diesem Niederschlage stehende kalte Flüssigkeit von demselben getrennt, mit doppelt kohlensaurem Alkali vermischt, so erhält man einen neuen Niederschlag von derselben Farbe, aber von anderer Zusammensetzung, denn er enthält kein Antimonoxyd mehr; er ist eine Verbindung von Schwefelantimon mit Alkalisulfür.

Alle seither erwähnten Niederschläge ändern sich in ihrer Zusammensetzung, wenn sie sehr lange mit kaltem lufthaltigen oder mit kochendem Wasser behandelt werden. Den antimonoxydhaltigen entzieht das Wasser fortwährend Antimonoxyd in Verbindung mit Alkali; zuletzt bleibt Antimonsulfür von dunkler Farbe.

Verhalten des gewöhnlichen Schwefelantimons gegen kaustische Alkalien. Das gewöhnliche Schwefelantimon verhält sich gegen kaustische Alkalien absolut wie das auf nassem Wege dargestellte, nur mit dem Unterschiede, dass es, seiner Beschaffenheit wegen, weniger leicht aufgelöst wird, und dass in der Kälte unter allen Umständen *Crocus* zurückbleibt. Nach Berzelius beträgt das Gewicht desselben 49 pCt. von dem angewandten Schwefelantimon; allein dieses Verhältniss wechselt nach der Menge der Kalilauge und nach dem Grade der Verdünnung der Flüssigkeit, und bei fortgesetzter Behandlung mit frischer Kalilauge verschwindet er vollkommen.

Das Verhalten der mit gewöhnlichem Schwefelantimon und Aetzlauge erhaltenen Auflösung ist unter gleichen Verhältnissen vollkommen das nämliche, wie das der unvollkommenen Auflösung des auf nassem Wege dargestellten Schwefelantimons; eine nähere Vergleichung ist deshalb unnöthig, indem, wie bemerkt, nicht die mindeste Verschiedenheit stattfindet. Dasselbe gilt für das Verhalten der sogenannten Antimonlebern, wenn sie im Wasser ganz oder theilweise löslich sind. Einige besondere Erscheinungen sollen aber hier berührt werden.

Wirkung der kohlensauren Alkalien auf gewöhnliches Schwefelantimon auf trockenem Wege. Kohlensäure Alkalien schmelzen mit Schwefelantimon in allen Verhältnissen zusammen, es entwickelt sich hierbei die Kohlensäure unter Aufschäumen, und nie entsteht bei der vorgehenden Zersetzung eine Oxydationsstufe des Schwefels; stets wird hierbei auf der einen Seite ein alkalisches Schwefelmetall und auf der andern Antimonoxyd gebildet; die Mischung enthält beide in Verbindung mit überschüssigem Schwefelantimon und Alkali. Je nach

der Menge des vorhandenen kohlensauren Alkali's bedarf die Mischung einer höheren Temperatur zum Schmelzen, und der Unterschied der Temperatur allein bedingt hierbei eine Verschiedenheit der entstehenden Producte.

Das Verhältniss von 4 Th. Schwefelantimon auf 1 Th. kohlensaures Alkali giebt bei dem Zusammenschmelzen eine leichtflüssige, nach dem Erkalten eisengraue, vollkommen homogene kristallinische Masse, welche vom Wasser nicht angegriffen wird.

Bei einem Verhältniss von 2 Th. kohlensaurem Alkali auf 1 Th. Schwefelantimon erfordert die Mischung zum Schmelzen eine starke Rothglühhitze; es scheiden sich nach dem Erkalten 12 pCt. metallisches Antimon ab; die erhaltene Antimonleber ist hellbraun, an der Luft zerfließlich, vollkommen auflöslich im Wasser. Die Abscheidung des Metalls beruht auf der Zerlegung des in der Mischung befindlichen Antimonoxyd-Alkali's, welches hierdurch in antimonigsaures Salz übergeht. Bei Verhältnissen, welche zwischen beiden angegebenen liegen, ist die Mischung weniger strengflüssig; bei gleichen Theilen Schwefelantimon und kohlensaurem Alkali scheiden sich nur 5 pCt. Metall ab, bei $2\frac{1}{2}$ Th. des ersteren und 1 Th. des anderen bemerkt man keine Abscheidung. In dem Verhältniss, als die Menge des Schwefelantimons in diesen Mischungen zunimmt, wird die gebildete Antimonleber weniger auflöslich im Wasser. Der unauflösliche Rückstand enthält das überschüssige Schwefelantimon, verbunden mit einer Portion des alkalischen Schwefelmetalls und mit Oxyd; er ist von derselben Beschaffenheit, wie der auf nassem Wege dargestellte *Crocus*, enthält aber in den meisten Fällen mehr Schwefelantimon.

Gegen kaltes und heißes Wasser verhalten sich diese Antimonlebern genau, wie eine Aetzlaug gegen Schwefelantimon unter denselben Umständen.

Verhalten des Schwefelantimons zu kohlensauren Alkalien auf nassem Wege. *Theorie der Kermesbildung.* Gewöhnliches Schwefelantimon oder das auf nassem Wege dargestellte werden in der Kälte von kohlensauren Alkalien nicht angegriffen, in der Wärme hingegen erfolgt vollkommene Auflösung; bei dem auf nassem Wege dargestellten Schwefelantimon leicht, bei gewöhnlichem schwierig. Die heiße Auflösung, wenn sie bei Abschluss der atmosphärischen Luft gemacht ist, enthält dieselben Producte, wie die kalte vollkommene Auflösung des Schwefelantimonhydrats in kalter Kalilauge; sie trübt sich beim Erkalten und setzt einen graubraunen Niederschlag ab; er ist von der nämlichen Beschaffenheit und besitzt dieselbe Zusammensetzung, wie der Niederschlag, welcher durch Zusatz von doppelt kohlensaurem Alkali zu der kalten vollkommenen Auflösung des Schwefelantimonhydrats in Aetzkali gebildet wird.

Wie schon früher erwähnt, enthält der Niederschlag zwei Verbindungen, nämlich: 1) Schwefelantimon-Schwefelalkalimetall und 2) Schwefelantimon-Antimonoxyd. Die Flüssigkeit enthält nach der Abscheidung dieses Niederschlags eine gewisse Portion Schwefelalkalimetall.

Wird die Auflösung des Schwefelantimons in heißem kohlensaurem Alkali bei Zutritt der Luft längere Zeit gekocht, so wird durch die Einwirkung des Sauerstoffs die Zusammensetzung und Beschaffenheit des sich bildenden Niederschlags geändert.

Von dem vorhandenen Schwefelnatrium oxydirt sich nämlich ein Theil auf Kosten des Sauerstoffs der Luft, und dieser giebt seinen Schwefel an eine Portion des aufgelösten Schwefelantimons ab, welches hierdurch in Antimonpersulfid übergeht. Beim Erkalten bleibt dieses Persulfid in Auflösung, und es geht folgende Zersetzung vor:

Die Menge des Antimonoxyds ist die nämliche geblieben, die des Schwefelantimons hat sich aber um diejenige Quantität, welche in Auflösung bleibt, vermindert. Die Menge des Schwefelnatriums hat ebenfalls abgenommen, denn ein Theil davon hat sich oxydirt. Die Menge des vorhandenen Antimonoxyds reicht jetzt nicht allein hin, um alles Schwefelalkalimetall in seiner Verbindung mit dem niederfallenden Schwefelantimon zu ersetzen, sondern es bleibt noch eine gewisse Portion Antimonoxyd-Alkali frei in der Flüssigkeit; es fällt eine Verbindung nieder von Schwefelantimon - Antimonoxyd, und dieses ist der eigentliche medicinische Kermes; meistens ist er gemengt mit kleinen Portionen Antimonoxyd-Alkali.

Nach dieser Verfahrungsweise dargestellt, besitzt der Kermes eine sehr wenig wechselnde Zusammensetzung, und diese constante Beschaffenheit beruht demnach lediglich darauf, dass bei Anwendung der kohlen-sauren Alkalien dasjenige Schwefelantimon, welches davon angegriffen wird, unter allen Umständen vollkommen und ohne Rückstand in die Auflösung eingeht, in der Art also, dass die ganze Quantität der gebildeten Producte gleichzeitig in der nämlichen Flüssigkeit sich befindet.

Man hat eine Zeitlang angenommen, dass das kohlen-saure Alkali die Eigenschaft besitze, Schwefelantimon in der Wärme ohne Zersetzung aufzulösen und beim Erkalten unverändert wieder fallen zu lassen, und die Aehnlichkeit in der Farbe ist die Ursache gewesen, dass man den Kermes häufig mit anderen auf nassem Wege gebildeten Schwefelantimonniederschlägen identisch hielt; allein man hat die Zersetzung nicht beachtet, welche der Kermes durch anhaltendes Auswaschen erleidet; er unterscheidet sich von allen ähnlichen Schwefelantimonniederschlägen darin, dass er kein alkalisches Schwefelmetall enthält, immer vorausgesetzt, dass die Vorschrift, welche zu seiner Darstellung angegeben worden, genau befolgt wird.

Es ergiebt sich aus dem Vorhergehenden, warum die durch Schmelzen dargestellten Präparate, welche in der Medicin mit Unrecht dem wahren Kermes substituirt wurden, in ihrer Zusammensetzung von ihm abweichen, und wie wenig man Ursache hat, sie für identisch damit zu halten. Die zu dieser Darstellung angewendeten Antimonlebern enthalten entweder Antimonoxyd oder antimonige Säure; um die Bildung der letzteren, oder vielmehr die Abscheidung von Metall, zu vermeiden, ist bei manchen Vorschriften ein Zusatz von Schwefel vorgeschrieben. Von der irrigen Voraussetzung, dass der Kermes lediglich auf nassem Wege dargestelltes Schwefelantimon, und von dem gewöhnlichen bloß durch die Form oder den größeren Grad von Vertheilung verschieden sey, sind ferner bei der Darstellung der Antimonleber einige Vorschriften ausgegangen, nach welchen, um das durch Schmelzen gebildete Oxyd zu zerstören, der Mischung eine gewisse Portion Kohle oder Weinstein zugesetzt wird. Ueber das Verhalten der letzteren verweisen wir auf den Artikel Antimonleber, in Beziehung auf die anderen begnügen wir uns, Folgendes vor Augen zu bringen.

Die zur Darstellung des Kermes benutzten Antimonlebern enthalten drei Verbindungen, nämlich:

verbunden mit	Schwefelalkalimetall	Antimonoxyd	Antimonoxyd
	Schwefelantimon	Schwefelantimon	Alkali

ferner überschüssiges Schwefelantimon.

Die beiden letzteren Verbindungen sind durch das Schmelzen unauflöslich oder kaum auflöslich in kaltem Wasser geworden.

Werden diese Antimonlebern mit kaltem Wasser behandelt, so löst sich auf: (überschüssiges) Schwefelalkalimetall

Schwefelantimon;

es bleibt als Rückstand:

(überschüssiges) Schwefelantimon	Antimonoxyd	Antimonoxyd
Schwefelalkalimetall, Schwefelantimon,		Alkali.

Die Auflösung in kochendem Wasser enthält eine größere Portion Schwefelantimon, als sie in der Kälte zurückbehalten kann; es wird ferner von dem heißen Wasser eine gewisse, obwohl sehr kleine, Portion Antimonoxyd-Alkali aufgelöst, und beim Erkalten der Flüssigkeit erhält man mithin einen Niederschlag, welcher ein Gemenge ist von vorwaltendem unlöslichen Schwefelantimon-Schwefelalkalimetall mit geringen Portionen Kermes, dessen Entstehung durch das aufgelöste Antimonoxyd bedingt ist.

Hätte sich also die Antimonleber vollkommen im Wasser aufgelöst, enthielte mithin die Auflösung alles gebildete Antimonoxyd, so würde man beim Kochen an der Luft einen wahren Kermes erhalten haben; aber es bleibt hierbei stets ein Rückstand, welcher $\frac{2}{100}$ des entstandenen Antimonoxyds enthält, und das erhaltene Präparat muss in demselben Verhältniss von dem eigentlichen Kermes in seinem Oxydgehalt verschieden seyn, als dieser Rückstand mehr oder weniger beträgt.

Verhalten des Schwefelantimonhydrats zu Antimonoxyd auf nassem Wege. Beide Materien besitzen zu einander eine ausgezeichnete Verwandtschaft; feucht zusammengebracht entstehen mehrere Verbindungen, verschieden in ihrer Beschaffenheit und in ihrer Zusammensetzung von dem Kermes. Bringt man zu einer in der Kälte gesättigten Auflösung von Schwefelantimon in Schwefelkalium frisch niedergeschlagenes Algarothpulver, so verwandelt sich dies augenblicklich in eine braune Verbindung von Oxyd mit Schwefelantimon; dasselbe geschieht, wenn man Schwefelantimonhydrat in einer verdünnten Auflösung von Antimonchlorür vertheilt und nachher Wasser zusetzt, bis dass sich anfängt Oxyd niederzuschlagen. Die Verbindung, welche hier entsteht, ist gelb. Man hat beide lange Zeit, und auch jetzt noch, mit dem *Crocus Antimonii* verwechselt; allein letzterer enthält 30 — 36 pCt. Antimonoxyd-Alkali, welches in den erwähnten Verbindungen fehlt.

Verhalten des Schwefelantimons zu anderen Oxyden. Das gewöhnliche Schwefelantimonsulfür, mit Kalk, Baryt oder Strontian zusammengeglüht, wird auf eine ähnliche Weise zerlegt, wie bei Behandlung mit fixen und kohleisernen Alkalien; es bilden sich Verbindungen von Antimonsulfür mit Schwefelcalcium, Baryum, Strontium, und auf der andern Seite von Antimonoxyd mit Schwefelantimon. Diese Verbindungen sind im Wasser unlöslich.

Schmilt man Bleioxyd im Ueberschuss mit Antimonsulfür zusam-

men, so entwickelt sich schweflige Säure, es entsteht Antimonoxyd und metallisches Blei; ist das Antimonsulfür im Ueberschuss vorhanden, so schmilzt es mit dem Bleioxyd ohne Abscheidung von Metall zusammen. Mit Manganhyperoxyd unter denselben Umständen behandelt, erhält man unter Entwicklung von schwefliger Säure Gemenge von Antimonoxyd mit Manganoxydul.

Mit salpetersaurem Kali oder Natron geglüht, wird das Schwefelantimon mit großer Heftigkeit oxydirt; unter einer Feuererscheinung schmilzt die Mischung mit Aufschäumen und wird, wenn die Verbrennung vollendet ist, wieder trocken und die Masse weiß, wenn das Schwefelantimon rein von fremden Metallen war. Nimmt man weniger Salpeter, als zur vollständigen Verbrennung gehört, z. B. auf 10 Th. Antimon weniger als 14 Th. Salpeter, so bleibt eine Doppelverbindung von Schwefelkalium, Schwefelantimon und Antimonoxyd. Je nach dem Verhältniss an Salpeter, enthält die verbrannte Masse Antimon-, antimonige Säure, Antimonoxyd und Schwefelsäure, verbunden mit Kali. Bei einem Verhältniss von 10 Th. Schwefelantimon auf 17 Th. Salpeter ist Sauerstoff genug vorhanden, um allen Schwefel in Schwefelsäure und alles Antimon in Antimonsäure zu verwandeln; setzt man dieser Mischung vor der Verpuffung noch 4 Th. kohlensaures Kali zu, so bleiben die gebildeten Säuren als neutrale Salze in der verbrannten Mischung.

Schwefelantimon mit schwefelsaurem Bleioxyd zusammengeschmolzen zerlegt dieses Salz unter Entwicklung von schwefliger Säure und Bildung von Antimonoxyd. Hierbei wird meistens eine gewisse Quantität Bleioxyd zu Metall reducirt. J. L.

Antimonsulfür, Verhalten zu Schwefelmetallen.
Das Schwefelantimon verbindet sich mit allen Schwefelmetallen zu salzartigen Verbindungen, in denen es die Rolle einer schwachen Säure spielt. Eine große Menge dieser Verbindungen kommt in der Natur kristallisirt vor; hierher gehören: der Haidingerit, eine Verbindung von Schwefelantimon mit Schwefeleisen in bestimmten, aber wechselnden Verhältnissen, verschiedene Fahlerze, Nickelspießglanzerz, Rothgültigerz etc.

Die wichtigsten chemischen Verbindungen des Antimonsulfürs sind die mit den niedrigsten Schwefelstufen der Alkalimetalle, die sogenannten Antimonlebern, Spießglanzlebern, *Hepar Antimonii*. Gemengt mit Oxyd in wechselnden Verhältnissen erhält man sie beim Zusammenschmelzen von kohlensauren Alkalien mit Schwefelantimon, oder von metallischem Antimon mit schwefelsaurem Kali; frei von Oxyd werden sie erhalten, wenn schwefelsaure Alkalien mit Schwefelantimon und Kohle, oder kohlensaure Alkalien mit Schwefel, Schwefelantimon und Kohle, oder Antimonpersulfid-Natrium mit metallischem Antimon zusammengeschmolzen werden.

Alle diese Antimonlebern sind sehr leichtflüssig, an der Luft zerfließlich oder unveränderlich, je nach der Menge des alkalischen Schwefelmetalls, was mit Schwefelantimon verbunden ist; sie sind im Wasser mehr oder weniger löslich, wenn das Gewichtsverhältniss des Schwefelantimons zu Alkalisulfür kleiner ist, wie 2 : 1; sie sind unlöslich, wenn das erstere größer ist.

Im geschmolzenen Zustande sind die Antimonlebern schwarz oder schwarzbraun, kristallinisch; ihre Auflösungen, mit gepulvertem Schwe-

felantimon gekocht, lösen eine neue Quantität davon auf, welche sich beim Erkalten als flockiger Niederschlag, eine Verbindung von Schwefelantimon mit dem Alkalisulfür, abscheidet.

Aus diesen Auflösungen schlagen Säuren, Antimonsulfür auf nassem Wege (s. d. Art.), nieder; auf eine ähnliche Art verhält sich kohlenensaures Ammoniak. Doppelt kohlenensäure Alkalien schlagen sogleich unlösliches Schwefelantimon-Schwefelkalium oder Schwefelnatrium nieder; mit gewöhnlichen kohlen-sauren Alkalien vermischt, bleibt die Auflösung anfangs klar, erstarrt aber nach einiger Zeit zu einer zitternden Gallerte, welche die nämliche Verbindung enthält. Dasselbe geschieht, wenn die mit Antimonsulfür gesättigte Auflösung der Lebern in Wasser mit vielem kalten Wasser verdünnt wird. An der Luft verändert sich die Auflösung der Antimonlebern ausnehmend schnell (s. S. 441), es entsteht eine Antimonpersulfid-Verbindung, und es scheidet sich eine Portion Antimonsulfür in Gestalt brauner, metallisch-glänzender Häute oder als Pulver ab. J. L.

Antimon, Verhalten vor dem Löthrohre. Das Verhalten des Metalls ist S. 417 erwähnt. Die Oxyde des Antimons lösen sich im Borax in großer Menge auf und geben ein durchsichtiges, schwach gelbliches Glas; in der Reductionsflamme wird das Glas grau und undurchsichtig von dem Metall, was sich damit mengt. Mit Phosphorsalz geben sie durchsichtige, farblose Gläser; bei einem Eisengehalt nehmen sie eine rothe Farbe an, welche im Oxydationsfeuer und bei Zusatz von Zinn verschwindet; mit Soda geben sie in der Hitze farblose Gläser, welche beim Erkalten undurchsichtig und weiß werden; auf der Kohle reducirt sich das Oxyd; die antimonige Säure verfliegt in der inneren Flamme, ohne Metallkugeln zu geben; bei Gegenwart von Alkali giebt sie ebenfalls Metallkugeln. J. L.

Antiphlogistisches System. So nannte man früher die von Lavoisier begründete, mit einigen Berichtigungen und Erweiterungen noch heute die Basis der theoretischen Chemie ausmachende Lehre, im Gegensatz zum Systeme von Stahl. Man nannte sie so, weil sie diesem letzteren in allen Dingen schnurstracks widerspricht, z. B. die Metallkalke für Sauerstoffverbindungen, also für zusammengesetzt, die Metalle dagegen für einfach erklärt, während das Stahl'sche System lehrt, die Metallkalke seyen einfach und die Metalle zusammengesetzt, nämlich Verbindungen dieser Kalke mit einem Stoffe Namens Phlogiston. Seitdem die Nichtigkeit dieses nur in der Einbildung bestandenen Stoffs, und damit auch die Unhaltbarkeit des ganzen darauf gegründeten Systems mehr als hinlänglich bewiesen worden ist, hat die richtige Theorie der Chemie auch aufgehört, antiphlogistisch zu heißen. S. Chemie. P.

Antiseptica s. fäulniswidrige Mittel.

Anziehung, chemische, s. Verwandtschaft.

Apatit (d. h. Trügling, von ἀπατώ, ich betrüge, täusche, weil sich die Mineralogen lange hinsichtlich der Bestimmung dieses Minerals getäuscht; Spargelstein; Moroxit. — *Chaux phosphatée*. — *Phosphate of Lime*). Ein Mineral, welches nicht selten in schönen Kristallen erscheint, die sich auf eine regelmässige 6seitige Säule beziehen