

der Atome wählen, welche am genauesten mit dem Minimum des erhaltenen Wasserstoffs 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 Hülfsmittel zur Erforschung der wahren Zusammensetzung und zur Controle der durch die Analyse gefundenen Zahlen.

Ist der Körper eine Säure, so bestimmt man das Atomgewicht durch die Analyse von einem ihrer Salze; am besten dient dazu ihre Verbindung mit Silber, Bleioxyd oder Baryt. Silbersalze sind, wenn sie sich dar-

stellen 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 kleesaures, fumarsaures und andere Silbersalze verpuffen demungeachtet; es entspricht jedenfalls nur in sehr wenigen Fällen seinem Zweck.

Berzelius analysirte die Bleiverbindungen auf eine sehr bequeme und expeditiv Weise. Er legte sie in ein Porzellanschälchen, erhitzte 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 eine saure und eine neutrale, oder eine neutrale 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 Krystallwassers 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. 79 abgebildeten Apparates.

Fig. 79.



In den weiteren Theil *A* legt man die organische Basis, und leitet, nachdem ihr Gewicht im trocknen Zustande bekannt ist, trocknes salzsaures Gas darüber hin. 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 getrocknete 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.

Genauer lässt sich in vielen Fällen das Aequivalent der organischen Basen durch die Analyse der Doppelverbindungen ermitteln, welche die salzsauren Salze der Basen mit Platinchlorid oder Goldchlorid bilden. Diese Verbindungen enthalten auf 1 Aeq. Platin oder Gold 1 Aeq. der Base, verbunden mit 1 Aeq. Salzsäure und 2 Aeq. Chlor im Platin, oder 3 Aeq. Chlor im Goldsalz. Die Menge des Platins oder Goldes lässt sich durch Verbrennung einer abgewogenen Menge des Doppelsalzes im Porzellantiegel leicht ermitteln.

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 krystallisirten 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 Cholalsäure. — Bestimmung des Aequivalents der Säure.

I. 0,5235 Grm. cholalsaurer Baryt gaben 0,1270 Grm. schwefelsauren Baryt.

II. 0,5800 Grm. cholalsaurer Baryt gaben 0,1210 Grm. kohlsauren Baryt.

Das Aequivalent des schwefelsauren Baryts ist 116,5; man erhält mithin aus I. das Aequivalent (x) des cholalsauren Baryts durch die Proportion:

$$0,1270 : 116,5 = 0,5235 : x = 480,2 \text{ I.}$$

Aus der zweiten Bestimmung ergibt sich das Aequivalent des cholalsauren Baryts nach der Proportion, worin 98,5 das Aequivalent des kohlsauren Baryts:

$$0,1210 : 98,5 = 0,5800 : x = 472,2 \text{ II.}$$

Das arithmetische Mittel der beiden Aequivalente ist 476,2.

III. 0,3361 Grm. desselben Salzes gaben bei der Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd 0,7425 Grm. Kohlensäure, mithin 220,9 Proc. Kohlensäure oder 60,24 Proc. Kohlenstoff.

IV. 0,3410 Grm. gaben 0,7505 Grm. Kohlensäure oder 220,1 Proc. Kohlensäure, entsprechend 60,02 Proc. Kohlenstoff.

100 Thle. des Barytsalzes geben daher im Mittel
220,5 Thle. Kohlensäure oder
60,13 Thle. Kohlenstoff.

0,3361 Grm. des Barytsalzes geben ferner 0,2500 Gr. Wasser

0,3410 „ „ „ „ „ 0,2530 „ „

0,6771 0,5030

100 Thle. cholalsaurer Baryt enthalten hiernach 8,25 Thle. Wasserstoff.

Stellt man diese Resultate znsammen und nimmt man das, was an 100 fehlt, für Sauerstoff an, so erhält man folgende procentische Zusammensetzung des cholalsauren Baryts:

Kohlenstoff . . .	60,13
Wasserstoff . . .	8,25
Baryt	16,07
Sauerstoff . . .	15,55
	<hr/>
	100,00

Um nun die chemische Formel, d. h. die Anzahl der in einem Aequivalent der Säure enthaltenen Elementaräquivalente zu finden, berechnet man, wieviel von diesen Elementen in einem Aequivalente des Salzes enthalten ist.

In dem angeführten Beispiel ist das gefundene Aequivalent des Barytsalzes 476,2; man hat daher in einem Aequivalent des Salzes:

60,13 × 4,762 = 286,3	Gewichtstheile Kohlenstoff,
8,25 × 4,762 = 39,3	„ Wasserstoff,
16,07 × 4,762 = 76,5	„ Baryt,
15,55 × 4,762 = 74,1	„ Sauerstoff.
	<hr/>
	476,2

In einem Aequivalent cholalsaurem Baryt sind 286,3 Gewichtstheile Kohlenstoff enthalten; dividirt man diese Zahl mit dem Gewicht von 1 Aeq. Kohlenstoff, so erhält man die Anzahl der Aequivalente Kohlenstoff u. s. w.
 $286,3 : 6 = 47,7$ Aeq. Kohlenstoff, statt dessen 48 Aeq. Kohlenstoff.

$39,3 : 1 = 39,3$ Aeq. Wasserstoff, statt dessen 39 Aeq. Wasserstoff.

$76,5 : 76,5 = 1$ Aeq. Baryt.

$74,1 : 8 = 9,3$ Aeq. Sauerstoff, statt dessen 9 Aeq. Sauerstoff.

Die chemische Formel des cholalsauren Baryts ist mithin: $C_{48}H_{39}O_9, BaO$.

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

	Berechnet.	Gefunden im Mittel.
48 Aeq. Kohlenstoff = 288	60,57	60,13
39 „ Wasserstoff = 39	8,20	8,25
9 „ Sauerstoff = 72	15,14	15,55
1 „ Baryt = 76,5	16,09	16,07
	<hr/> 475,5	<hr/> 100,00
	100,00	100,00

Der gewöhnliche Gang der Berechnung der Anzahl der Elementaräquivalente in einem analysirten organischen Körper ist bei allen ganz so, wie in dem angeführten Beispiele auseinandergesetzt wurde. Die Formel, zu der man gelangt, ist der nächste Ausdruck der durch den Versuch gefundenen Zahlen.

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.

Den Mannit rechnete man früher zu diesen Stoffen, da man keine Verbindungen desselben kannte.

0,3945 Grm. Mannit lieferten 0,5720 Grm. Kohlensäure und 0,2745 Grm. Wasser. Dies giebt für die Zusammensetzung in 100 Theilen:

Kohlenstoff 39,56

Wasserstoff 7,73

Sauerstoff 52,71

100,00

Dividirt man die procentischen Gehalte von Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff durch die betreffenden Aequivalentgewichte dieser Stoffe, so drücken die Quotienten die Anzahl der Aequivalente von Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff aus, welche in 100 Theilen der Verbindung enthalten sind. Da nun das Aequivalent des Mannits unbekannt ist, so lässt sich nur das Verhältniss der elementaren Atome ausfindig machen, und wenn nicht anderweitige Beobachtungen die absolute Anzahl derselben feststellen, so hat man nur dieses Verhältniss durch die einfachsten Zahlen auszudrücken. In obigem Beispiel ist hiernach:

$$\frac{39,56}{6} = 6,59 \text{ Aeq. Kohlenstoff,}$$

$$\frac{7,73}{1} = 7,73 \text{ Aeq. Wasserstoff,}$$

$$\frac{52,71}{8} = 6,59 \text{ Aeq. Sauerstoff.}$$

Da die Anzahl der Sauerstoffatome in den organischen Verbindungen gewöhnlich nicht bedeutend ist, so berechnet man diese Verhältnisse zuerst auf 1 Aeq. Sauerstoff und multiplicirt dieselben hierauf nach einander mit 2, 3, 4, 5, . . . bis man zu einfachen Zahlen gelangt.

In obigem Beispiel hat man auf 1 Aeq. Sauerstoff:

$$\frac{6,59}{6,59} = 1 \text{ Aeq. Kohlenstoff,}$$

$$\frac{7,73}{6,59} = 1,17 \text{ Aeq. Wasserstoff.}$$

1 Aeq. Sauerstoff, 1 Aeq. Kohlenstoff, 1,17 Aeq. Wasserstoff, in den einfachsten ganzen Zahlen ausgedrückt, ist:

6 Aeq. Sauerstoff, 6 Aeq. Kohlenstoff, 7 Aeq. Wasserstoff.

Als empirische Formel des Mannits wäre hiernach $C_6H_7O_6$ anzunehmen. Diese Formel wurde durch neuere Analysen von Mannitverbindungen bestätigt.

Durch die Analyse des krystallirten Rohrzuckers wurde folgende procentische Zusammensetzung erhalten:

Kohlenstoff	41,50	$\frac{41,50}{6} = 6,92$	1,065	11,7
Wasserstoff	6,45	$\frac{6,45}{1} = 6,45$	0,993	10,9
Sauerstoff	52,05	$\frac{52,05}{8} = 6,50$	1	11

Die empirische Formel des Zuckers ist hiernach: $C_{12}H_{11}O_{11}$.

Gewöhnlich berechnet man die der auf diese Weise gefundenenen Formel entsprechende Zusammensetzung, und vergleicht sie mit den Resultaten der Analyse; beide dürfen nicht mehr von einander abweichen, als für gute Analysen früher angegeben wurde.

	Aeq.	Berechnet.	Gefunden.
Kohlenstoff	12	72	42,11
Wasserstoff	11	11	6,43
Sauerstoff	11	88	51,46
		171	100,00
			100,00

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 ausser Weingeist, und bei dem andern nur Ammoniak ausserdem gebildet wird: dass man hieraus schon die Zusammensetzung mit vollständiger Gewissheit erschliessen kann.

Manche indifferente stickstoffhaltige Substanzen zerlegen sich mit Alkalien in Ammoniak und in eine Säure, deren Atomgewicht bestimmt werden kann. Dazu gehören 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 534,5, es verhält sich daher $1,592 : 534,5 = 1357 : x = 455,6$, dem Atomgewicht des Amygdalins.

Bei flüchtigen Körpern ist die Bestimmung des specifischen Gewichts ihres 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 Ver-

fahrungsweise gegeben hat, umfasst alle Vorsichtsmassregeln, 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 Ausmittlung des Gewichts eines Dampfes von bekanntem Volumen.

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 $30 - 40^{\circ}$ über die Temperatur seines Siedpunktes so lange, bis er gänzlich in Dampf verwandelt ist, bestimmt die Temperatur desselben, verschliesst das Gefäss hermetisch und nimmt ans neue sein Gewicht. Man kennt nun das Gewicht des Gefässes, mit Luft und 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 Dampfes, ausgemittelt hat. Das specifische Gewicht des Dampfes erhält man, wenn man das Gewicht eines gewissen Volumens durch das Gewicht eines gleichen Vo-