

**OSTWALDS KLASSIKER
DER EXAKTEN WISSENSCHAFTEN
Band 35**

**Versuch,
die bestimmten und einfachen
Verhältnisse aufzufinden,**

nach welchen die Bestandtheile
der unorganischen Natur
mit einander verbunden sind

VON
Jacob Berzelius

Verlag Harri Deutsch

OSTWALDS KLASSIKER
DER EXAKTEN WISSENSCHAFTEN
Band 35



Jacobi Berzelius
29.8.1779 - 7.8.1848

OSTWALDS KLASSIKER
DER EXAKTEN WISSENSCHAFTEN
Band 35

Versuch,
die bestimmten und einfachen Verhältnisse
aufzufinden,
nach welchen die Bestandtheile der unorganischen
Natur mit einander verbunden sind.
(1811-1812)

von
Jacob Berzelius

Prof. der Med. und Pharm. und Mitglied der k. Königl. Akademie zu Stockholm

Herausgegeben

von

Wilhelm Ostwald



Verlag Harri Deutsch

Die Deutsche Bibliothek - CIP-Einheitsaufnahme

Berzelius, Jons Jacob:

Versuch, die bestimmten und einfachen Verhältnisse, wofaufinden, nach
welchen die Bestandtheile der anorganischen Natur mit einander
verbunden sind / von Jacob Berzelius; Herg. von Wilhelm Ostwald.

2. Aufl. - Reprint [der Ausg.] Leipzig: Engelmann, 1892. - Thun,
Frankfurt am Main: Deutsch, 1998.

(Die große Klassiker der exakten Wissenschaften - Band 15)

ISBN 3-4171-3035-X

ISBN 3-4171-3035-X

Jede Verwertung außerhalb der Grenzen des Urheberrechtsschutzes ist ohne
Zustimmung des Verlages unzulässig und strafbar. Das gilt insbesondere für
Vervielfältigungen, Übersetzungen, Mikroverfilmungen und die Einspeicherung
und Verarbeitung in elektronischen Systemen.

Der Inhalt des Werkes wurde sorgfältig erarbeitet. Dennoch übernehmen Autoren,
Herausgeber und Verlag für die Richtigkeit von Angaben, Hinweisen und
Ratschlägen sowie für eventuelle Druckfehler keine Haftung.

Die Druckvorlage wurde freundlicherweise von der Bibliothek des Instituts für
Geschichte der Naturwissenschaften zur Verfügung gestellt.

© Verlag Harri Deutsch, Thun und Frankfurt am Main, 1998

1. Auflage: Verlag Wilhelm Engelmann, Leipzig

2. Auflage 1998

Druck: Rosch - Buch Druckerz GmbH, Schöffers

Printed in Germany

Versuch.

die bestimmten und einfachen Verhältnisse aufzufinden,
nach welchen die Bestandtheile der unorganischen Natur
mit einander verbunden sind,

von

Jacob Berzelius.

Erste Hälfte. (Gieß. Nov. 77. 1811.)

[249] Einer der berühmtesten Chemiker unseres Zeitalters, *Berthollet*, hat sich bemüht, bei seinen scharfsinnigen Forschungen über die Gesetze der chemischen Verwandtschaften darzuthun, dass [250] Körper sich auch unendlich vielen progressiven Verhältnissen mit einander verbinden können. Ein anderer Meister in der chemischen Wissenschaft, *Proust*, hat jedoch gegen ihn bewiesen, dass in der Natur keine solche unendliche Progression stattfindet, sondern dass alle zusammengesetzten, bestimmt charakterisirten Körper nur in einer einzigen, für immer unveränderlichen Proportion ihrer Grundstoffe existiren, und dass z. B., wenn ein Metalloxyd sich durch Vermehrung des einen seiner Bestandtheile, des Sauerstoffs, in ein Oxyd verwandelt, dieses durch einen Sprung zu einer andern fest bestimmten Menge Sauerstoffs geschieht, so dass es gar keine fortlaufende Reihe von Verbindungen zwischen der ersten und der letzten dieser Mengen zu denken ist. Die Wahrheit von *Proust's* Bemerkung wird keinem erfahrenen Chemiker entgangen sein; nur wusste man bisher nicht, ob diese Sprünge für alle Körper nach einem und demselben Gesetze, oder nach unbestimmten, jedem Körper ganz eignen Verhältnissen geschehen. Die Versuche,

welche ich hier mittheilen will, werden in der That auf einige allgemeine Gesetze für diese Verbindungen führen.

Ich bin zu dieser Untersuchung dadurch veranlaßt worden, daß ich den Sauerstoffgehalt des Ammoniaks durch Rechnung zu finden suchte, wobei ich die Entdeckung machte, daß in allen salzsauren Salzen diejenige Menge von Basis, durch welche einwie Menge von Salzsäure gesättigt ist (251) die nämliche Menge Sauerstoff enthält*. Dieses traf auch bei den schwefelsauren Salzen ein, wenn ich die Rechnung nach *Bachmann's* Analysen des schwefelsauren Baryts führte. Beide Reihen stimmten aber nicht mit einander überein, auch ergab sich dieses Verhalten nicht, wenn ich andere Bestimmungen als diese, und als *Bachmann's* und *Rose's* Analyse des salzsauren Silber, zu Grunde legte. Ich fand ferner, daß in dem basischen salzsauren Blei und dem basischen salzsauren Kupfer die Säure durch 1 mal so viel Basis, als in den neutralen Salzen gesättigt ist.

Ich hoffte, den Grund eines so merkwürdigen Verhaltens durch genaue Untersuchung der Mischungen verschiedener hierher gehörender Körper zu entdecken. Während dieser Arbeiten kam mir *Nöbels*'s Journal, Nov. 1808, zur Hand, und darin *Wallaston's* Versuche mit sauren Salzen, welche durch die Hypothese *Dalton's* veranlaßt worden waren, daß, wenn Körper sich in verschiedenen Verhältnissen mit einander verbinden lassen, diese Verhältnisse immer durch die einfache [252] Multiplication des Gewichts des einen Körpers durch 1, 2, 3, 4 u. s. f. entstehen. *Wallaston's* Versuche schienen diese Hypothese zu bestätigen. Diese Ansicht der Körperverbindungen wurde über die Verwandtschaftslehre ein solches Licht verbreiten, daß, wenn *Dalton's* Hypothese richtig befunden wird, dieses als der größte Schritt anzusehen wäre, den die Chemie zu ihrer Vollkommenheit, als Wissenschaft, noch je gethan hat. Wie *Dalton* seinen Satz weiter ausgeführt, und durch welche Versuche er ihn begründet hat, ist mir völlig unbekannt, ich kam daher auch nicht beurtheilen, ob meine Versuche diese Hypothese in ihrer ganzen

* Eigentlich gehört diese Entdeckung dem verdienten *J. B. Richter*, der sie durch unrichtige, aber doch nicht ganz blurschebende Versuche im n. Stück, S. 113 seiner *Abhandl. über die meisten Gegenstände der Chemie*, Berlin 1796, zu beweisen suchte. Seine Zahlenbestimmungen sind zwar meistens ohne Ausnahme falsch, da die Fehler aber von gemeinschaftlichen Quellen entspringen, so ist in seinen Berechnungen doch vielleicht mehr Wahrheit, als man gewöhnlich glaubt.

Ausführung bestätigen, oder ob sie sich nicht mehr weniger modificiren.

Man wird aus dem Folgenden sehen, dass wenn zwei Körper, *A* und *B*, sich zu unzerlegbaren Verhältnissen mit einander verbinden, dieses immer nach folgenden fest bestehenden Proportionen geschieht: 1 *A* mit 1 *B*; Zusammensetzung im Minimum; 1 *A* mit $\frac{1}{2}$ *B* (oder vielleicht richtiger 2 *A* mit 1 *B*); 1 *A* mit $\frac{1}{3}$ *B*; 1 *A* mit $\frac{1}{4}$ *B*. Unter meinen Versuchen findet man aber kein einziges Beispiel von 1 *A* mit 3 *B*.

Man wird ferner sehen, dass wenn zwei Körper, *A* und *B*, beide zu zwei andern, *C* und *D*, Verwandtschaft haben, die Menge von *C*, wodurch *A* gesättigt wird, sich zu der Menge von *D*, wodurch *A* gesättigt wird, genau so, wie die Mengen von *C* und von *D*, wodurch *B* gesättigt (253) wird, zu einander verhalten. Wenn z. B. 100 Th. Blei im Minimum 15,3 Th. Schwefel und 7,8 Th. Sauerstoff, — fernor 100 Th. Eisen, bei Analyse zu Folge, die ich weiter unten angeben werde, im Minimum 58,8 Th. Schwefel aufnehmen, so lässt sich die Mischung des Eisenoxyduls durch die einfache Proportion 15,3 : 7,8 = 58,8 : 29,4 berechnen, und es müssen darin 100 Th. Eisen mit 29,4 Th. Sauerstoff verbunden sein. Die Versuche, welche ich hier mittheilen werde, bekräftigen dieses. Es lassen sich auf diese Weise alle andern Zusammensetzungen herleiten. Der verdienstvolle *Becher* hat schon längst bewiesen, dass sich die Mischung der Salze durch eine ähnliche Rechnung messen bestimmen lassen.

Dass das Resultat dieser Berechnungen, wenn die Data Gewissheit haben, weit mehr Zuverlässigkeit als die gewöhnlichen Analysen haben müssen, fällt in die Augen. Ich habe gesucht, zu diesem Zweck den über mitgetheilten Analysen die äusserste Genauigkeit zuzugeben, und habe die wichtigsten mehrere Male angestellt. Invoyn sah auf sie zu haben mich getraut. Sie sind gewiss nur um ein oder zwei Tausendtheile, und die übrigen nicht um ein halb Procent fehlerhaft, aber dessen ungeachtet noch nicht genau genug, um durch die Berechnung mehr als Annäherungen zu geben. Vielleicht wird es uns nie gelingen, Zerlegungen mit solcher Genauigkeit anzustellen, dass das Resultat innerhalb in einem letzten Decimale dem (254) Verhältnisse der Bestandtheile durchaus entspricht; dagegen wird es nicht unmöglich werden, wenn wir nur mehrere Analysen haben, die mit der höchsten Genauigkeit angestellt sind, sie durch

Berechnung so zu berichtigen, dass alle Data der Berechnung einer Mischung das nämliche Resultat geben.

Ich werde meine Versuche in der Ordnung mittheilen, in welcher sie den Gegenstand am besten aufklären, und werde mich des Theoretisirens gänzlich enthalten. Inwiefern die Resultate der Versuche die Theorie bestätigen, wird jedem von selbst in die Augen fallen, und die Ideen, auf welche sie führen, werden gewisse, ohne mein Zuthun, bei jedem aufmerksamen Leser sich befinden.

1. Blei und Sauerstoff.

Das Blei hat, wie bekannt, drei Oxyde. Um den Sauerstoffgehalt derselben zu bestimmen, reducirte ich Blei aus krystallisirtem salpetersaurem Blei, wobei ich es frei von anhaftendem Kupfer und Silber erhielt.

A. Gelbes Blutoxyd.

1) 10 Gramms Blei wurden in reiner Salpetersäure und zwar, um das Überspritzen zu verhindern, in einem geeigneten gläsernen Kolben aufgelöst. Die Auflösung geschah in einem gewogenen Platintiegel, demselbe sie behaltend ab und setzte sie der Glühhitze aus. Sie gab 10,77 g. Blutoxyd.

[255] 2) Der Versuch wurde mit der Abwechslung wiederholt, dass die Abdunstung und das Glühen in dem Kolben selbst geschah. Resultat 10,777 g. Blutoxyd.

3) Der Versuch wurde zum dritten Male, und zwar in einem langhalsigen gläsernen Kolben angestellt. Als sich das Salz zu zerlegen anlang, setzte sich augenblicklich an dem Hals etwas Weniges eines milchigen Sublimats an, und die Dämpfe rochen nicht nach ganz reiner Salpetersäure. Nachdem der Kolben in seiner ganzen Länge gegliedert hatte, betrug das Gewicht des oxydirten Bleis 10,78 g., folglich etwas mehr als in den vorigen Versuchen; zugleich hatte sich in diesem Versuche eine Erscheinung gezeigt, die zu erkennen gab, dass ein geringer Theil des Blutoxyds durch die Dämpfe der vertriebenen Säure mit fortgerissen wird.

4) 10 g. Blei wurden in Salpetersäure aufgelöst, daraus mit kohlensaurem Ammoniak niedergeschlagen und der Niederschlag auf ein gewogenes Filtrum gebracht und gut ausgeleigt. Er betrug 12,0036 g. kohlensaures Blei. Es wurden davon 12,77 g. in einem gewogenen Platintiegel gegliedert, der Rückstand

war 16,54 g gelbes Bleioxyd, was für die ganze Masse 10,75 g giebt. Oder 100 Th. Blei hatten 74 Th. Sauerstoff aufgenommen. Ich schöpfe Verdacht, das kohlensaure Ammoniak möchte den völligen Bleigehalt nicht niedergeschlagen haben, daher ich (256) nun Schwefel-Wasserstoffgas durch die Flüssigkeit des Niederschlags und durch das Spülwasser streichen liess, sie trübten sich aber dadurch nicht im geringsten.

5. Der Versuch wurde mit 5 g Blei erneuert, und gab 10,32 g kohlensaures Blei, und daraus 5,0 g gelbes Bleioxyd; es hatten also wiederum 100 Th. Blei 74 Th. Sauerstoff aufgenommen.

Bucholz erhielt aus 300 Gran Blei, die in Salpetersäure aufgelöst und durch kohlensaures Alkali niedergeschlagen wurden, 320 Gr. gelbes Bleioxyd, und im Filtrat waren 4½ Gran kohlensaures Blei zurückgeblieben. Dieses letztere nimmt *Bucholz* zu 4 Gran gelbes Oxyd an, welches aber ein Fehlgriff ist, denn sonst müsste kohlensaures Blei durch Glühen ungefähr ¼ seines Gewichts verlieren: 10 g reines und in starker Hitze getrocknetes kohlensaures Blei gaben mir aber in drei verschiedenen Versuchen 5,37 g gelbes Bleioxyd, so dass das Blei in *Bucholz's* Versuche höchstens 7,9 Th. Sauerstoff kann aufgenommen haben.

Am diesen Versuchen glaube ich mit gutem Grunde folgern zu können, dass die, welche den Sauerstoffgehalt des Bleioxyds zu 7,75 bis 7,8 auf 100 Th. Blei angegeben haben, der Wahrheit am nächsten kommen. Es ist also gelbes Bleioxyd zusammengesetzt aus:

(257)	in 100 Th.	auf 100 Th.
Blei	92,764	100,0
Sauerstoff	7,236	7,8
	100,000	107,8

B. Gelbes Bleioxyd (Mennige)

Die Mennige, wie sie im Handel vorkommt, habe ich durch schwefelsaures Blei, basisches salzsaures Blei, Kupferoxyd und Kieselerde verunreinigt gefunden. Dieses macht die Analyse der Mennige weniger zuverlässig. Sie enthält ausserdem auch sehr viel gelbes Bleioxyd, wodurch sie eine lebhaftere Farbe annimmt, als diesem Oxydationsgrade eigentlich zukommt.

Um das gelbe Oxyd wegzuschaffen, digerirte ich feingeriebene Mennige mit schwachem destillirtem Essig, bei einer Temperatur von 20°, so lange der Essig sich mit demselben noch

sättigte. Dadurch wurde das gelbe Oxyd aufgelöst, ohne dass die schwache Säure auf das rothe Oxyd einwirkte, welches nur eine tiefere Röthe annahm. Nach gesehehenem Waschen und Trocknen bei sehr starker Hitze wurden 19 g dieser Mennige in einem gewogenen Platintiegel geglüht; sie verloren 0,29 g an Gewicht. Das rückständige gelbe Oxyd wurde in Essig aufgelöst; schwefelsaures Blei und Kieselerde, die unauflöslich zurückblieben, wogen geglüht 0,135 g. Der essigsauren Auflösung wurde salpetersaures Silber zugesetzt, und es schlugen sich 0,01 g salzsaures Silber aus ihr nieder. Dies giebt einen Gehalt (258) von 0,63 g basischem salzsauren Blei; zusammengezeichnet also 0,165 g, die nicht rothe Bleioxyd waren. Es hatten also 0,835 g Mennige 0,29 g Sauerstoff gegeben, und 9,545 g gelbes Oxyd, oder 8,855 g Blei enthalten. Diese letztern waren in der Mennige mit 0,98 Sauerstoff vermischt gewesen. Nun verhält sich $8,855 : 0,98 = 100 : 11,07$; es nehmen also 100 Th. Blei, um Mennige zu werden, 11,07 Th. Sauerstoff in sich auf, und die Mennige besteht in 100 Th. aus 90 Th. Blei und 10 Th. Sauerstoff.

C. Braunes Bleioxyd.

Die mit Salpetersäure digerirte Mennige giebt, wie bekannt, ein braunes Bleioxyd. Indem die Salpetersäure das gelbe Oxyd auflöst, und einen Theil des rothen Oxyds zum gelben reducirt, lässt sie nebst dem braunen Oxyd eine verhältnissmäßig um so grössere Menge fremder Stoffe, besonders schwefelsaures Blei und Kieselerde, unauflöslich.

Fünf Gramm braunes Bleioxyd, durch Auswaschen von allem anhängenden salpetersauren Blei befreit, und auf einer Sandkapsel, die Zinn zum Schmelzen brachte, getrocknet, wurden in einem gewogenen Platintiegel geglüht, und verloren dadurch 0,725 g Sauerstoff. Die rückständigen 4,075 g gelbes Oxyd, in Essig aufgelöst, hinterliessen schwefelsaures Blei und Kieselerde, die geglüht 0,13 g wogen. Die übrigen 4,545 g gelbes Oxyd enthalten 0,33 g Sauerstoff, oder, bis auf 0,005 g, das nämliche, was das 259 braune Oxyd durch Glühen verloren hatte. Es nehmen also 100 Th. Blei, um sich in braunes Oxyd zu verwandeln, doppelt so viel Sauerstoff auf, als sich im gelben Bleioxyde befindet, und das braune Bleioxyd besteht aus

Blei	86,51	100,0
Sauerstoff	13,49	15,6
	100,00	115,6

Als Resultat scheint aus diesen Versuchen zu folgen, dass das Blei, in seinen drei verschiedenen Oxydationsgraden, den Sauerstoff in Mengen aufnimmt, die zu einander in dem Verhältnisse von 1 : 1 $\frac{1}{2}$ stehen.

II. Blei und Schwefel.

1) 10 g sehr reines Blei wurden in einer kleinen gläsernen Retorte mit 10 g reinem citrongelbem Schwefel zusammengeschnitten, welches letzteren ich selbst sublimirt und vorher um die Feinheit zu versichern, in starker Hitze geschmolzen hatte. Die Öffnung der Retorte war in eine Vorlage eingekittet, und aus dieser ging eine Ableitungsröhre zu einem kleinen Gasapparate. Nach geendigtem Versuche fand sich keine merkliche Menge Gas entwickelt, mit Ausnahme von etwas schwefeligen Gas, welches die Stelle des verzeihten Sauerstoffgases eingenommen hatte. Die Masse wurde so lange gegüllet, bis die vom Schwefeldampf²⁾ herrührende gelbe Farbe in der Retorte verschwunden war; während 260 des Abkühlens drang Wasser statt der verdrängten Luft in die Vorlage. Ich schnitt die Retortenkugel ab, nahm das zusammengeschnittenen Schwefelblei heraus, und fand, dass das Gewicht desselben 11,56 g betrug.

2) Der Versuch wurde in einem ähnlichen Apparate, unter denselben Vorsichtsmaßregeln, wiederholt. Das gewonnene Schwefelblei wog 11,55 g.

3) Noch einmal wiederholte ich diesen Versuch, mit dem Unterschiede, dass ich, bevor die Retortenkugel erwärmt wurde, ein wenig Schwefel in der Vorlage, welche stark erhitzt wurde, entzündete, um aus ihr den Sauerstoff der Luft zu entfernen. Die Retorte wurde darauf erhitzt, bis das Glas von der Schwere der Masse ausgedehnt zu werden anfang. Das Schwefelblei wog jetzt 11,56 g. Es nehmen also 100 Th. reines Blei 15,6 Th. Schwefel, oder genau doppelt so viel Schwefel auf, als Sauerstoff. Ich habe keine Verbindung zwischen Schwefel und Blei auffinden können, welche des Schwefels mehr oder weniger enthalten hätte. Es bestehen also 100 Th. Schwefelblei stets aus

Mess	86,51	100,0
Schwefel	13,49	15,0
	100,00*	115,0

[261] III. Schwefel und Sauerstoff.

Mehrere Chemiker sind bemüht gewesen, die Menge des Schwefels in der Schwefelsäure zu bestimmen, und unter ihnen zeichnen sich besonders *Klaproth*, *Buchholz* und *Richter* durch genaue Versuche aus, deren Resultate so völlig mit einander übereinstimmen, dass ich die Zuverlässigkeit derselben nie würde in Zweifel gezogen haben, hätte ich mich nicht überzeugt gehabt, dass die meisten Analysen für meinen Gegenstand keine hinlängliche Genauigkeit haben. Die Sache gewann, während ich mich mit ihr beschäftigte, ein noch gesteigertes Interesse durch die Vermuthung *Davy's*, dass Schwefel und Phosphor eigene bisher unbekannte metallische Körper, mit geringen Mengen Wasserstoff und Sauerstoff verbunden, und dadurch in einen Zustand versetzt enthalten möchten, in welchem sie zu ihrem wahren Radical wie die Harze mit Kohle sich zu verhalten scheinen. *Davy* hat mit grosser Scharfsinn so viele Umstände zusammengestellt, welche diese Vermuthung unterstützen, dass sie nicht ganz unwahrscheinlich erscheint. Die von mir angestellten Versuche entsprechen indessen der Vermuthung *Davy's* nicht. Denn wir haben ich beim Versetzen von Metallen mit Schwefel, wenn ich mich eines von Schwefelsäure ganz freien und vorher lange genug geschmolzenen Schwefels bediente, kaum eine Spur von Schwefel-Wasserstoffgas oder von Wasserdunsten entdecken können. [262] Dagegen habe ich oft beobachtet, dass, wenn man gewaschen und stark getrocknete oder geschwind geschmolzene Schwefelblößen nimmt, zwar keine Feuchtigkeiten zu sehen war, während der Schwefel über dem Metalle geschmolzen stand, als aber, im Augenblicke der Vereinigung, die Hitze an Intensität zunahm, wurde eine geringe Menge Schwefel-Wasserstoffgas entwickelt, und es legten sich Wasserdämpfe an das Glas, vor dem zugleich schmelztes Schwefel an. Der von *Davy* in dem Schwefel aufgefunden Sauerstoff und der Wasserstoff rührten daher entweder von Feuchtigkeiten her, oder sie traten mit den Metallen

* *Wied.* (Jahrb. v. d. Verwandschaft) Band 16. nos 86, 87. Hier sind 11,8 Schwefel zusammengesetzt.

sogleich mit der Base des Schwefels in Verbindung, welches indess die Analogie weit mehr gegen sich hat, als sie alle Umstände zusammen genommen, für sich haben, welche die Ähnlichkeit des Schwefels und der Harze darzuthun scheinen. Wir werden sehen, dass jene Stoffe, falls sie wirklich im Schwefel angetroffen sind, auch in die Mischung der Schwefelsäure mit eingehen müssten. Schwefel und Phosphor (ich vermüthe, auch Boracidum, Fluorium und Kohle) geben mit den Metallen Verbindungen von einem ganz anderen Charakter, als die Verbindungen der Metalle unter einander. Sie lassen sich mit den Metallen nicht in allen Verhältnissen zusammenschmelzen, sondern entweder nur nach einem einzigen Verhältnisse, oder nach wenigen mit bestimmten Sprüngen, zwischen denen keine Zwischenstufen stattfinden.

[263]

A. Schwefelbaum.

Um bei dem Versuche alle Feuchtigkeit zu vermeiden, welche dem Schwefel mechanisch anhängen könnte, bediente ich mich des Schwefelbleies.

1) 10 g fein gepulvertes Schwefelblei wurden in einem gewogenen gläsernen Kolben mit Königswasser so lange digerirt, als eine Oxydation zu bemerken war, und dann die Masse im Kolben eingetrocknet und gegülht. Sie wog nun 12,65 g. Nach völliger Abkühlung und Wagung wurde sie mit Wasser, dem ein wenig concentrirter Essig beige mischt war, übergossen und damit digerirt. Die Flüssigkeit nahm keinen sauren Geschmack an und enthielt kein Blei. Der Schwefel im Schwefelblei war also hinlänglich gewesen, um diejenige Menge von Schwefelsäure zu bilden, welche zum Neutralisiren des Bleioxyds nöthig war.

2) Der Versuch wurde wiederholt, der gegülhte Rückstand im Kolben wog 12,64 g.

3) Der Versuch wurde noch einmal in einer gläsernen Retorte mit Vorlage angestellt, und alle übergelassene Säure zuletzt in die Retorte zurück gegossen und noch einmal über die Masse hinküherdestillirt. Was am Ende überging, wurde besonders aufbewahrt und gab keine merklichen Spuren von Schwefelsäure, folglich war das Bleioxyd hinreichend, alle Saure zu sättigen, die durch den Schwefel des Schwefelbleies gebildet wurde.

[264] Aus diesem Resultate folgere ich, dass, da das Schwefelblei seine beiden Bestandtheile genau in demjenigen Verhältnisse enthält, welches zur Bildung der schwefelsauren Bleie

erforderlich ist, Bleioxyd, wodurch 100 Th. Schwefelsäure gesättigt werden, ebenfalls genau halb so viel Sauerstoff enthalten müsse, als Schwefel in der Schwefelsäure zugegen ist (§ 252). Wäterschemlich findet auch bei der Verbindung des Schwefels mit andern brennbaren Körpern die nämliche Regel statt, und daraus würde nothwendig folgen, dass diejenige Menge eines Oxyds, durch welche eine dem Gewichte nach bestimmte Menge Schwefelsäure gesättigt wird, genau halb so viel Sauerstoff enthalten müsse, als in der Säure Schwefel vorhanden ist, — wenn andern meine Versuche mit Bleioxyd und geschwefelltem Blei nicht gar fehlerhaft sind.

Die Menge des Schwefels in der Schwefelsäure ist aus diesen Versuchen leicht gefunden. Es hatten 10 g Schwefelblei, Versuch 1 zu Folge, 2,65 g Sauerstoff in sich aufgenommen. Davon kommen 0,97478 g auf die 3,631 g Blei, die übrigen 1,6752 g waren also mit 1,719 g Schwefel vereinigt gewesen zu 3,321 g Schwefelsäure. Es bestehen also 100 Th. Schwefelsäure aus 40,58 Th. Schwefel und 59,42 Th. Sauerstoff. Macht man die Berechnung nach Versuch 2, so sind 100 Th. Schwefel 40,7 Th. Schwefel + 59,3 Sauerstoff. Es werden also 100 Th. 265 Schwefelsäure, nach Versuch 1 durch 280,5 Th., nach Versuch 2 durch 281 Th. Bleioxyd gesättigt. Schwerlich können wohl von Versuche zu andern naher kommen.

Um bestimmen zu können, inwiefern diese Versuche Zuträgen verdienen, musste die Mischung des *schwefel-sauren Bleis* untersucht werden:

a) Die bei dem ersten meiner Versuche mit gelbem Bleioxyd gewonnene 10,77 g Bleioxyd wurden in dem nämlichen Tiegel in Salpetersäure aufgelöst, darauf mit Schwefelsäure vermischt, so lange liegend ein Niederschlag zu bemerken war, dann vorsichtig bis zum Trocknen abgedunstet, und gegülht. Sie gaben 4,63 g schwefel-saures Blei, mit 100 Th. Schwefelsäure hatten sich also 280 Th. Bleioxyd vereinigt.

b) Zehn Gramme Blei wurden in einem gewogenen gläsernen Kolben in Salpetersäure aufgelöst, mit Schwefelsäure vermischt, zum Trocknen abgedunstet, und im Kolben gegülht. Das schwefel-saure Blei wog 14,635, und es hatten sich 100 Th. Schwefelsäure mit 280 Th. Bleioxyd vereinigt.

c) Zehn Gramme Bleioxyd wurden in einem gewogenen Platintigel in Salpetersäure aufgelöst, Schwefelsäure hinzugesetzt, die Mischung dann zum Trocknen abgeraucht und gegülht; Ich

erhielt 11,575 g schwefelsaures Blei, oder wiederum das nämliche Verhältniss wie in den vorigen Versuchen.

Es leidet keinen Zweifel, dass diese drei übereinstimmenden Versuche die Zusammensetzung des schwefelsauren Bleies genau darstellen. Sie zeigen daher in den für die Analyse der Schwefelsäure angestellten 266 Versuchen eine kleine Unrichtigkeit an. Sie hat ihren Grund darin, dass während das Schwefelblei durch die hinzugegebenen Säuren zerlegt und der Schwefel frei wird, ein wenig Schwefel durch Verflüchtung in den Dämpfen mit fortgerissen wird, wodurch die Basis in dem gewonnenen Salze ein zu grosses Verhältniss gewinnt, — indem die Salzsäure, welche sich mit dem Ueberschuss verbindet, in weit geringerer Menge als die Schwefelsäure zurückbleibt, oder bei der Temperatur, in der diese Massen gegülit wurden, gänzlich verflücht. Sei es indess gleich ziemlich ausgemacht, dass der Schwefelgehalt in diesen Versuchen ein wenig zu gross ausgefallen ist, und nicht zu mehr als 49,52 auf 100 Th. Schwefelsäure anzunehmen sei, so werde ich doch, um nicht zur Unzeit auf Voraussetzungen und ungewisse Gründe zu bauen, in dieser Abhandlung ihn überall nach dem 1. Versuche zu 49,58 annehmen, da dieser Fehler im Ganzen von wenig Bedeutung ist. Es bestehen also 100 Th. Schwefelsäure aus

Schwefel	49,58	100,000
Sauerstoff	59,42	(149,427)
	100,00	249,427

Es ist sehr zu bedauern, dass das Verhältniss des Schwefels in der schwefeligen Säure unrichtig, muss ich einiges über die zerlegenden Versuche meiner Vorgänger mit Schwefelsäure und über die Ursachen sagen, welche eine Verschiedenheit demselben von den meinigen haben veranlassen können.

267] *Bucholz* und *Klaproth* haben ihre Bestimmungen auf die Menge schwefelsauren Baryts gegründet, welche sich mit einer bestimmten Menge Schwefel erzeugen lässt, und dabei die Menge des Sauerstoffs aus der Menge der Schwefelsäure, die sie im schwefelsauren Baryt finden, gefolgert. Da sich dabei eine Verschiedenheit in den Resultaten ihrer Versuche mit dem Barytsalze findet, entschloss ich mich, ihre Versuche in dieser Rücksicht zu wiederholen, und ich schmeichle mir dabei zu genügenden Resultaten gelangt zu sein.

Die Analyse des schwefelsauren Baryts beruht, wie man weiss, auf der des kohlen-sauren Baryts. *Klaproth* und *Rose*

fanden letzteren aus 22 Th. Kohlensäure und 78 Th. Baryt zusammengesetzt. *Buchholz* hingegen fand, bei mehreren Versuchen, darin nie über 21 Proc. Kohlensäure. Die grösste Schwierigkeit hierbei ist, sich ganz reinen kohlensauren Baryt zu verschaffen, da es so oft durch Eisen, Alkali oder Schwefelsäure verunreinigt ist. Es ist mir nicht anders gelungen, ihn zu erhalten, als vermittelt reinen uncrystallisirten salpetersauren Baryts, der mit kohlensaurem Ammoniak gefällt wurde. Den Niederschlag langte ich mit kochendem Wasser aus, bis das hindurchgehende Wasser mit Schwefelsäure nicht mehr auf Baryt reagirte, denn das kohlensaure Ammoniak schlägt den Barytgehalt nicht gänzlich nieder, auch wenn es in Ueberschuss hinzugesetzt wird. Der ausgelaugte Baryt wurde darauf in einem Platintiegel stark geglüht.

268) Es wurden nun 10 g kohlensaurer Baryt in verdünnter Schwefelsäure in einem gewogenen Apparate aufgelöst, und das Gas durch eine mit salzsäurem Kalke angefüllte und genau gewogene Röhre geleitet. Die Auflösung wurde durch die Hitze einer kleinen Oelampe befohdert, die Flüssigkeit war aber zur Auflösung des neugebildeten Salzes nicht hinreichend. Der Apparat hatte nach 12 Stunden, als kein Bläschen sich ferner erhob, 11 g an Gewicht verloren. Die Auflösung nebst dem Salze nahm ich aus dem Kolben und vermischte sie in einem gewogenen Platintiegel mit Schwefelsäure, wobei wiederum ein geringes Aufbrausen entstand. Die Masse wurde dann bei gelinder Hitze bis zum Trocknen abgedunstet und geglüht. Sie gab 11,866 g schwefelsauren Baryt.

6) Fünf Gramm kohlensaurer Baryt, in demselben Apparate auf die nämliche Weise behandelt, verloren 4,08 g, und gaben 5,02 g schwefelsauren Baryt. Dies giebt für 100 Th. kohlensauren Baryt 21,6 Th. Kohlensäure und 118,4 Th. schwefelsauren Baryt.

7) Zehn Gramm kohlensaurer Baryt wurden in demselben Apparate in verdünnter Salzsäure aufgelöst, und das Auflösen durch ein solches Erwärmen befohdert, dass zwar der Kolben sich nicht mehr anföhlen liess, die Flüssigkeit aber doch nicht zum Kochen kam. Es fanden sich 2,165 g Kohlensäure und 11,82 g schwefelsaurer Baryt.

8) Zehn Gramm kohlensaurer Baryt, in einer Probe getrocknet und dann geglüht, so dass er ganz harte Stücke ausmachte, die sich in der Säure langsam auflösten, wurden auf gleiche Weise mit verdünnter Salzsäure in dem nämlichen

Apparate behandelt. Sie verloren 2,165 g an Gewicht, und gaben 11,86 g schwefelsauren Baryt.

269) 6) Zehn Gramme kohlensauren Baryt wurden in einem gewogenen gläsernen Kolben in Schwefelsäure, die mit ein wenig Salzsäure vermischt war, aufgelöst; dann im Kolben zum Trocknen angetrocknet und darin gegläht. Sie gaben 11,99 g schwefelsauren Baryt.

7) Zehn Gramme kohlensauren Baryt wurden in einem gewogenen gläsernen Kolben in Salzsäure aufgelöst, mit Schwefelsäure niederschlagen, zum Trocknen abgedunstet und im Kolben gegläht. Sie gaben 11,9 g schwefelsauren Baryt. Davon wurden 10 g herausgenommen, und in einem Platinsiegel stark gegläht, ohne dass sie das Geringste an Gewicht einbüßten. — Es wird nicht überflüssig sein anzudeuten, dass die von mir gebrauchten Säuren gar keine feuerbeständigen Theile enthalten, sondern nach dem Verdunsten auf einem Uhrglas das Glas ganz rein lassen.

In diesen Versuchen hatten also 100 Th. kohlensauren Baryt zum wenigsten 21,6 Procent Kohlensäure gegeben. Zehntausendtheile lassen sich in Versuchen dieser Art gar nicht angeben. Wir mögen wohl also, ohne sehr zu folgen, zusprechen können: *der kohlensaure Baryt besteht aus*

Kohlensäure	21,6	100
Baryt	78,4	363
	100,0	463

Da nun 100 Th. kohlensauren Baryt, die nahe 78,4 Basis enthalten, 118,6 bis 119 Th. schwefelsauren Baryt geben, so muss der schwefelsaure Baryt 53,96 bis 54,1 Th. Säure gegen 100,04 bis 100,9 Th. Basis enthalten, und 100 Th. Schwefelsäure müssen sich durch 183,0 bis 184,5 Th. Baryt sättigen lassen. Da ein Fehler von 0,0005 bei der bisherigen nicht völligen Genauigkeit der Versuche 270) ziemlich unbedeutend ist, so habe ich in dieser Abhandlung die Zusammensetzung des schwefelsauren Baryts immer angenommen zu

Schwefelsäure	54	100
Baryt	100	194
	100	204

Wollte man das Mittel aus den obigen 6 Versuchen, welches auf 100 Th. kohlensauren Baryt 118,627 Th. schwefelsauren Baryts giebt, als Richtschnur gelten lassen, so wäre die Mischung

Schwefelsäure	33,9	100
Baryt	66,1	195
	100,0	295 7/8

Klaproth erhielt aus 100 Gran kohlensaurem Baryt, 129 Gran stark getrockneten Schwerspath, und *Bucholz* 119½ Gran, die durch Glühen auf 117 reduziert wurden. Daraus berechnet *Klaproth* die Zusammensetzung des Salzes zu 30 Th. Säure und 67 Th. Base, *Bucholz* aber zu 32,48 Säure und 67,52 Base *.

[371] *Bucholz*** kochte 100 Gran Schwefel mit Königswasser, bis sich der Schwefel in Schwefelsäure verwandelt hatte, und erhielt mit diesem 724 Gran schwefelsaurem Baryt, woraus nach seiner Bestimmung des Mischungsverhältnisses dieses Salzes ein Gehalt von 12,5 Th. Schwefel in 100 Th. Schwefelsäure folgt. Meiner Analyse zufolge enthalten diese 724 Gran schwefelsaures Baryt 230,10 Gr. Schwefelsäure, giebt auf 390 Gran Schwefel 140,16 Gr. Sauerstoff, und es bestanden daher 100 Th. Schwefelsäure aus 10,024 Th. Schwefel und 59,976 Th. Sauerstoff. *Bucholz's* Versuch kommt also bis auf 0,0004 mit dem meinigen überein. Da *Bucholz* einen in starker Hitze geraume Zeit hindurch geschmolzenen Schwefel gebraucht hat, und der meiste in Verbindung mit einem Metalle gegliedert worden war, so ergibt sich hieraus zugleich, dass sich

* Beide ausgezeichnete Chemiker bedienten sich, um den schwefelsauren Baryt abzuwaschen, der Filtrirpatrone und Filtrirung, welche letztere aber, selbst in den geschicktesten Händen, nicht ohne Verlust abläuft, nicht zu gedenken des Unbestimmten im Gewichte des Papiers vor und nach dem Auslaugen, und der verschiedenen Feuchtigkeit während der Wägung, da die Masse im Filter auf einer guten Waage nicht leicht gewogen werden kann, ohne ein bedenklich zu geringes Resultat zu geben. Bei allen hier anzuführenden Analysen habe ich das Durchsieben so viel möglich vermieden, was es aber nicht zu vermeiden war, habe ich nicht eines Filtrums aus eng lüchtem Copirpapiere *J. Wall and Co.* Patent Copying bedient, welches ich zuvor gut ausgetrocknet und bei so grosser Hitze getrocknet hatte, als es ohne Vertheilung ertragen konnte. Die grossen von mir gebrauchten Filter haben keine 5,75-g. gewogen, und ihr Gewicht nie mehr als höchstens 0,000-g. verändert, und diese erst nach langem Verweilen auf der Waage. Die kleinern wogen 0,1 bis 0,25-g. wogen, haben ihr Gewicht nie merklich verändert. Die auf dem Filter zurückbleibende Masse habe ich abgewaschen, jedoch ohne das zu Papier Feststehende, welches sehr wenig beträgt, wegzuschauen; habe sie dann gewogen und getrocknet, und den durch das Sieben entstandenen Verlust für ganze Masse berechnet.

** *Schweizer's Journal* B. 10. S. 358.

des Schwefel durch Schmelzen von der ankochenden Feuchtig-
keit ganz befreit lässt.

[272] Was *Klaproth's* Analyse betrifft, so ist sie nicht so
genau wie die des *Hrn. Bucholz*. Er behandelte 200 Gran
reiner Schwefel mit Salpetersäure. 45½ Gran blieben unzer-
stört, aus den übrigen 154½ Gran war Schwefelsäure entstanden,
und diese bildete 1982 Gran schwefelsauren Baryt. Hier gehen
also 100 Th. Schwefel hin auf 15 Th. schwefelsauren Baryt we-
niger, als in *Bucholz's* Versuche, und dennoch wurde der
Versuch nicht wiederholt. Durch die Verschiedenheit ihrer Be-
stimmung der Mischungsverhältnisse des schwefelsauren Baryts
trifft es sich, dass dennoch beide zu einem übereinstimmenden
Resultate in Hinsicht des Schwefelgehalte in der Schwefelsäure
kommen.

Richter's *) Versuch ist auf einem andern Wege vorgenom-
men. Es wurden 222 Gran trockne Schwefelblumen durch ran-
chende Salpetersäure in Schwefelsäure verwandelt. Die saure
Flüssigkeit wurde mit kohlensaurer Kalkerde gesättigt, dann
ausgetrocknet, und die Salpetersäure nebst der kohlensauren
Kalkerde durch Alkohol und ein wenig Salpetersäure hinweg-
geführt. Das zurückgebliebene und gegläutete Gyps war 947 Gran,
finden sich nun in 100 Th. gegläuteten Gypses 55 Th. Schwefel-
säure **, so müssen 947 Th. Gyps = 99½ Th. 273 Säure ent-
halten, und kommen also in *Richter's* Versuch auf 222 Gran
Schwefel 325½ Gran Sauerstoff, oder auf 100 Th. Schwefel
177 Th. Sauerstoff, muss also die Schwefelsäure in 100 Th.
40,44 Th. Schwefel enthalten. — welches wiederum mit meinen
obigen Versuchen mehr übereinstimmt. Ist der Gehalt an Schwe-

*) *J. & Richter's* von Gegenstände etc. II. S. 225.

** *Bucholz* erhielt, bei seiner Analyse von 100 Gran Gyps, 63 Gran
Kristallwasser, 99 Gr. Kalkerde und 103 Gr. gegläuteten schwefelsauren
Baryt, aus welchem letztern sich ein Gehalt von 100,7 Gr. Schwefel-
säure ergibt. Summe also die Bestandtheile so erhält man 298,7
Gran, und der Verlust ist nur 1,5 Gran, muss er nach *Bucholz's* Mi-
schungsverhältnisse berechnet, ein wenig über 6 Gr. betragen müsste.
Da *Bucholz* diesem grössern Verlust in mehreren Versuchen ebenfalls
perceivirt fand, schloss er daraus auf einen Wassergehalt, welches
durch viele Güssen aus dem Gyps zu verjagen ist. Die Bestandtheile
des zerfallenen Gyps, nach dem angegebenen Verhältnisse berechnet,
sind: 58 Th. Schwefelsäure und 42 Th. Kalkerde; doch ist es wahr-
scheinlich, dass in der von *Bucholz* angestellten Analyse zum
Verlust an Kalkerde stattfindet, durch welche die Säure ein so grosses
Verhältniss gegen die Basis gewinnt. *Klaproth* fand im gegläuteten
Gyps 31,63 Säure und 42,07 Base.