V.

ZWEITE FORTSETZUNG

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

VON

JACOB BERZELIUS,

Prof. der Medic. u. Pharm. und Mitgl. der Königl. Akad.
der Wiss. zu Stockholm.

*Die Salpetersäure und die salpetersauren Salze, als Beweise, daß der Stickstoff nicht chemisch einfach ist *).*

In meiner Abhandlung und in der ersten Fortsetzung derselben glaube ich die Lehre völlig bewiesen zu haben, daß alle Salze nach einem solchen Ver-

*) Herr Prof. Berzelius hat mir die erste dieser drei von ihm deutlich geschriebenen Untersuchungen als eine Zugabe zu der *Ersten Fortsetzung* seiner Abhandlung (*Annal. J. 1811. St. 6. od. N. F. B. 8. S. 161 f.*) und die beiden andern als einen Theil des wichtigen Aufsatzes, welchen ich dem Leser in den folgenden Stücken, als *Dritte Fortsetzung*, vorlegen werde, zugeschickt. Beide Original-Aufsätze treten hier zum ersten Male in das Publikum, und bei ihrem hohen wissenschaftlichen Interesse habe ich geglaubt keine Sorgfalt sparen zu müssen, um die Pflichten des Herausgebers ganz zu erfüllen und sie dem Leser in der empfehlendsten Gestalt vorzulegen. Vereinigung des Gleich-

hältniffe aus Säure und Basis zufammengesetzt find, daß der in der Säure enthaltene Sauerstoff ein Vielfaches nach einer ganzen Zahl von dem in der Basis enthaltenen Sauerstoff ist. Bei diesen Erörterungen ist indeß von der Salpeterfäure noch nicht die Rede gewesen. Ich wollte die Analyse der salpeterfauren Salze nicht eher als bei meinen Untersuchungen der thierischen Substanzen bekannt machen; sie reihen sich indeß besser hier an, da sie theils den erwähnten Satz bestätigen, theils als ein Nachtrag zu meinen Beweisen dienen können, daß der Stickstoff ein zusammengesetzter Körper ist; ein Beweis, welchen ich in der ersten Fortsetzung meiner Abhandlung geführt habe.

1. Die Salpeterfäure;

Versuch, ihre Zusammensetzung durch ihre Sättigungs-Capacität zu bestimmen.

Eine große Schwierigkeit bei dieser Untersuchung liegt darin, daß die salpeterfauren Salze ihres Kry stallwassers nicht beraubt werden können, ohne daß ein größerer oder kleinerer Theil von der Säure sich zersetzt, daher man von der rückständigen Menge der Basis nicht mit Sicherheit auf

artigen in ein Ganzes, und Ruhepunkte in diesen eben so neuen als interessanten Untersuchungen, schienen mir aber bei der Anordnung derselben, (welche nach bester Einsicht zu treffen das Vertrauen des Hrn. Verfassers mich berechtigte,) mehr zu berücksichtigen zu seyn, als wenige Beziehungen auf einiges, was erst in dieser Fortsetzung genügender dargethan ist.

Gilbert.

die der Säure schließen kann; ein Umstand, der mich sehr lange von dieser Untersuchung abhielt. Da es aber für die Beurtheilung meiner Analysen der thierischen Körper nothwendig wurde, auszumitteln, in wiefern der Stickstoff, durch seine modificirten elektrischen Eigenschaften, als ein einfacher Körper angesehen werden könne, entschloß ich mich zu versuchen, diese Schwierigkeiten zu übersteigen, und das ist mir weit über meine Hoffnung gelungen. Die salpetersauren Salze, welche ich zu dieser Untersuchung wählte, waren *salpetersaurer Baryt*, *salpetersaures Bleioxydul* und *salpetersaures Ammoniak*.

Salpetersaurer Baryt.

Um dieses Salz völlig rein zu erhalten, erhitzte ich es in einem silbernen Tiegel bis zum Glühen, löste es dann in Wasser auf, filtrirte die Auflösung, sättigte sie mit reiner Salpetersäure, und dampfte sie bis zur KrySTALLISATION ab. Um ferner das KrySTALLWASSER zu bestimmen, welches ich in dem Salze vermuthete, brachte ich 10 Grammen in eine kleine gewogene Retorte, welcher eine mit salzsaurem Kalk gefüllte und ebenfalls gewogene gläserne Röhre, statt Vorlage, angepaßt war. Der salpetersaure Baryt knisterte in der Hitze und zersprang zu einem feinen Pulver. Ich erhitzte ihn, bis das geschmolzene Salz Sauerstoffgas zu entbinden anfang. Die Retorte hatte nun 0,052 Gr. an Gewicht verloren, und die Röhre 0,046 Gr. an Gewicht zuge-

nommen. Ich habe gezeigt *), daß das Wasser, welches ein Salz durch Knütern verliert, kein Kry stallwasser seyn kann, sondern in den Kry stallen nur mechanisch eingeschlossen ist; es kann daher durch das Pulvern und Trocknen an einem warmen Orte sehr leicht entfernt werden. Es ist auch aus den dort angeführten Urfachen zu vermuthen, daß die Kry stallen, welche in der Hitze verknütern, kein chemisch gebundenes Wasser enthalten. Ich sehe dieses Verhalten des salpetersauren Baryts also als einen Beweis an, daß er kein Kry stallwasser enthält.

Es wurden 10 Grammen feingepulverter und sehr stark getrockneter salpetersaurer Baryt in einem gewogenen Platintiegel in Wasser aufgelöst, und mit Schwefelsäure niedergeschlagen; die Mischung wurde darauf eingetrocknet und geglühet. Der geglühete schwefelsaure Baryt wog 8,867 Gr., und nach der *Ann. B. 8. S. 169.* mitgetheilten Analyse enthielt er 5,825 Theile Baryt. Folglich hatten 100 Theile Salpetersäure 140 Th. Baryt, worin sich 14,64 Th. Sauerstoff befinden, gesättigt.

Zehn andere Gr. salpetersaurer Baryt wurden in Wasser aufgelöst und mit schwefelsaurem Ammoniak niedergeschlagen. Der schwefelsaure Baryt wog nach völligem Ausglühen 8,907 Gr. Diese enthalten 5,846 Th. Baryt, und 100 Th. *Salpetersäure*

*) In der ersten Fortsetzung *Ann. B. 8. S. 167.* Anm., und noch genügend in der dritten Fortsetzung, welche in dem nächstfolgenden Stück erscheint. *Gilbert.*

sättigen hiernach 140,75 Theile *Baryt*, worin sich 14,73 Th. *Sauerstoff* befinden.

Salpeterfaures Bleioxydul.

Ganz ähnliche Erscheinungen, wie bei dem vorhergehenden Salze, in Ansehung des Wassergehalts, berechtigen auch bei diesem Salze zu dem Schlusse, daß es kein Krytallwasser enthält.

Zwanzig Grammen feingepulvertes und sehr stark getrocknetes salpeterlaures Bleioxydul in einem gewogenen Platintiegel geglühet, gaben 13,445 Gr. Bleioxydul. Es enthalten also 100 Th. von diesem Salze 67,2225 Th. Bleioxydul und 32,7775 Th. Salpetersäure; oder 100 Th. *Salpetersäure* sättigen 205,1 Th. *Bleioxydul*, welche 14,66 Th. *Sauerstoff* enthalten *).

Diese beiden Versuche scheinen zu beweisen, daß 100 Th. Salpetersäure so viel Basis sättigen, als 14 $\frac{2}{3}$ Theile Sauerstoff enthält. Ist aber diese Säure zusammengesetzt aus 30,5 Th. Stickstoff und 69,5 Th. Sauerstoff, wie Hr. Gay-Lussac in seiner Abhandlung über die Verbindungen der gasförmigen Körper eines mit dem andern (Gilb. Annal. d. Phys. 1810. St. 9. S. 6 f.) darthut, so ist ihre Sauerstoffmenge (69,5) kein Multiplum nach einer ganzen Zahl von 14,66, sondern fällt zwischen dem 4fachen und dem 5fachen dieser letztern Zahl. Betrachtet man dagegen die Salpetersäure als aus 100

*) Da 100 Th. Bleioxydul 7,15 Th. Sauerstoff in sich schließen, Ann. N. F. B. 7. S. 330. G.

Theilen Ammonium und 62 Theilen Sauerstoff zusammengeſetzt, wie ich (*Ann. B. 8. S. 186.*) gethan habe, oder in 100 Theilen aus 13,12 Th. Ammonium und 86,88 Th. Sauerſtoff, ſo hat man allerdings $14,66 \times 6 = 87,9$, und dann enthält alſo die Salpeterſäure 6 Mal ſo viel Sauerſtoff, als die Baſis, wovon ſie geſättigt wird. Der kleine Unterſchied von 1 Procent zwiſchen der nach der Zuſammenſetzung der Baſis und der nach der Wiegung der Gaſarten gemachten Beſtimmung findet, wie wir geſehn haben, auch bei der Kohlenſäure Statt, und beruhet alſo nicht auf Irrthum im Princip, ſondern auf einem kleinen Fehler in den Zahlen, auf welchen die Berechnung gegründet iſt.

Vielleicht macht man mir den Einwurf, daß, wenn gleich die hier analyſirten Salze kein Kryſtallwaſſer durch das Verknüpfen hergegeben haben, ſie doch das Kryſtallwaſſer ſo feſt können gehalten haben, daß es nicht eher als mit der Säure ſich abſchied; und geſetzt, ſie enthielten gerade ſo viel Kryſtallwaſſer, * daß der Sauerſtoff deſſelben dem der Baſis gleich wäre *), ſo würde die rückſtändige Salpeterſäure, als aus Stickſtoff und Sauerſtoff zuſammengeſetzt betrachtet, nicht ganz 4 Mal ſo viel Sauerſtoff, und als aus Ammonium und Sauerſtoff

M 2

*) Denn auch das Kryſtallwaſſer iſt nach Hrn. Prof. Berzelius dem Geſetze unterworfen, welches er für die Verbindungen in der unorganischen Natur aufgefunden hat, wie man in der dritten Fortſetzung ſeiner Abhandlung finden wird.

Gilbert.

zusammengesetzt angesehen, genau 5 Mal so viel Sauerstoff als die Basis enthalten. Ich will diesen Einwurf an dem folgenden Salze prüfen.

Salpetersaures Ammoniak.

Dieses Salz müßte nach der letztgenannten Ansicht so zusammengesetzt seyn, daß 100 Th. Ammoniak 267 Th. Salpetersäure sättigen *). Nach dem Volumen der gasförmigen Bestandtheile gerechnet, wie sie Hr. Gay-Lussac angiebt, sind aber enthalten:

in der Salpetersäure auf 100 Cubik-Zoll Stickgas
200 Cub. Zoll Sauerstoffgas;

in dem Ammoniak auf 100 Cub. Zoll Stickgas
300 Cub. Zoll Wasserstoffgas.

Man sieht leicht ein, daß die Säure in diesem Fall nur ein Vielfaches nach einer ganzen Zahl von dem Sauerstoff des Stickstoffs, nicht aber von der ganzen Sauerstoffmenge des Ammoniaks, enthalten kann. Wäre also dieses die wahre Zusammenetzung, so könnte das nichts für oder gegen die Zusammenetzung des Stickstoffs beweisen; es wäre aber allerdings als ein Beweis anzusehen, daß der Wasserstoff keinen Sauerstoff enthält.

Im Fall dieses die wahre Zusammenetzung wäre, so würde das salpetersaure Ammoniak, wenn es in der Hitze langsam zerlegt wird, gleiche Theile oxydirtes und reines Stickgas geben; denn 300 C. Z.

*) Es enthalten nämlich nach dieser Ansicht (*Ann. B.* 8. S. 180.) auf 100 Th. Ammonium das Ammoniak 88 und die Salpetersäure 662 Theile Sauerstoff. *Gilbert.*

Wasserstoffgas nehmen 150 C. Z. Sauerstoffgas auf, und die rückständigen 50 C. Z. Sauerstoffgas bilden mit 100 C. Z. Stickgas 100 C. Z. oxydirtes Stickgas, und es müßten folglich 100 Th. Stickgas entbunden werden. Nun wissen wir aber, daß der Stickstoffgehalt des aus salpeterfaurem Ammoniak erhaltenen oxydirten Stickgases nicht beträchtlich ist, obgleich er niemals ganz fehlt. Diese Ansicht der Zusammensetzung des salpeterfauren Ammoniaks kann also unmöglich richtig seyn,

Da salpeterfaurer Baryt, der mit schwefelsaurem Ammoniak gemischt sich zersetzt, die Neutralität nicht verändert, so ist es klar, daß das Ammoniak das nämliche Sättigungs-Gesetz gegen die Salpetersäure in Hinsicht der feuerfesteren Salz-Basen als gegen die übrigen Säuren beobachtet. Und daraus erhellt, daß, da 100 Th. Salpetersäure sich mit einer Menge Baryt oder Bleioxydul, welche 14,66 Th. Sauerstoff enthält, neutralisiren, sie auch von Ammoniak so viel, als die nämliche Sauerstoffmenge enthält, sättigen müssen. Das *salpetersaure Ammoniak* muß daher folgendermaßen zusammengesetzt seyn:

Salpetersäure	76,18	100,000	320
Ammoniak	23,82	31,266	100
	100,000	131,266	420

Da aber das salpetersaure Ammoniak nicht ohne Krytallwasser dargestellt werden kann, so läßt sich diese Bestimmung auch nicht directe prüfen. Es ist aber zu vermuthen, daß es, wie das

salzsaure Ammoniak, eine Menge Wasser enthält, deren Sauerstoff an Menge dem der Basis gleich ist, daß folglich in dem salpeterfauren Ammoniak den dritten Theil so viel Krystallwasser enthalten ist, als das Alkali, wenn man es durch Oxydierung zersetzt, hervorbringen kann. Diesem zu Folge müssen 100 Th. Salpetersäure mit 31,266 Th. Ammoniak und mit 16,61 Th. Wasser das krystallisirte Salz darstellen, und es bestünde also *krystallisirtes salpeterfaures Ammoniak* in 100 Theilen aus

Salpetersäure	67,625
Ammoniak	21,143
Wasser	11,232
	<hr/>
	100,000

Um dieses näher zu prüfen, mischte ich in einer kleinen gewogenen gläsernen Retorte 5 Grammen krystallisirtes und trocknes salpeterfaures Ammoniak mit 10 Gr. feingepulverten, reinen, neu-gebrannten Kalk. An die Retorte paßte ich eine kleine tubulirte und gewogene Vorlage, worin sich ein wenig ungelöschter Kalk befand, und aus deren Tubulus eine mit salzsaurem Kalk gefüllte Glasröhre dem Ammoniakgas Ausgang verschaffte. Die Retorte wurde 12 Stunden lang auf einer Sandkapelle, bei einer Temperatur, die zur Zersetzung des neugebildeten salpeterfauren Kalks nicht hinreichend war, erhitzt; und nun hatte die kleine Retorte 1,1 Gr. verloren, die Vorlage aber und das Alkali 0,059 Gr. an Gewicht zugenommen. Beide rochen noch etwas nach Ammoniak, ein Zeichen,

daß sie mit dem Wasser noch eine kleine Menge Ammoniak zurückhielten. Es hatten also in diesem Versuch 100 Th. salpeterfaures Ammoniak 20,82 Th. Ammoniak hergegeben, welches nur um $\frac{12}{10000}$ von dem abweicht, was es nach der Berechnung geben sollte, eine Abweichung, die theils von den nicht zu überwindenden Unvollkommenheiten der Versuche, theils vielleicht auch von kleinen Fehlern in den Zahlen, auf welche die Berechnung gegründet ist, herrührt. Als ich aus dem salpeterfauren Kalk das Wasser heraustreiben wollte, wobei ich an die Retorte eine mit salzsaurem Kalk gefüllte gläserne Röhre angepaßt hatte, zersetzte sich zugleich die Säure, und der Versuch gab kein anwendbares Resultat.

Wenn, wie diese Versuche einstimmig zu beweisen scheinen, die hier bestimmte Zusammenfetzung des salpeterfauren Ammoniaks die wahre ist, so laßt es sich nicht ganz in Wasser und oxydirtes Stickgas verwandeln, sondern es muß dabei immer eine Portion Stickgas entbunden werden, welche $\frac{1}{5}$ von dem der Säure oder $\frac{1}{4}$ von dem des Alkali beträgt. Gewöhnlich entsteht aber mehr Stickgas, weil die Temperatur zu sehr erhöht wird, und es bildet sich freie Säure, welche theils mit dem Wasser überdestillirt, theils sich in der Retorte bei dem Salze anhäuft. Je höher die Temperatur gesteigert worden, desto mehr Säure wird frei, und desto mehr Stickgas wird entbunden, so daß bei völliger Detonation gar kein oxydirtes Stickgas gebildet wird.

In einem Versuch, bei welchem ich 5 Gr. salpeterfaures Ammoniak in eine kleine Retorte über einer Spirituslampe langsam zerlegte, das Wasser in einer gewogenen Vorlage auffing und das Gas durch eine mit salzsaurem Kalk angefüllte gläserne Röhre herausleitete, war das erhaltene Wasser schwach sauer und salzig. Es wog mit dem, welches der salzsaure Kalk aufgenommen hatte, 2,3 Gr.; nach der Abdampfung ließ es 0,295 Gr. salpeterfaures Ammoniak zurück. Das Wasser betrug also nur 2,005 Gr. In der Retorte blieben 0,345 Gr. noch unzerlegtes und hervorliechend saures Salz zurück. Wenn wir von der im Wasser und in dem Salze enthaltenen freien Säure absehen, waren nur 4,365 Gr. Salz zerlegt worden, welche 2,005 Gr. Wasser hervorgebracht und einen Verlust von 2,36 Gr. an entwichenem Gas gelitten hatten. Von diesem Wasser mußte, dem obigen Princip gemäß, $\frac{1}{4}$ oder 0,50 Gr. Kry stallwasser seyn. Berechnen wir nun, wie viel Kry stallwasser die 4,365 Gr. salpeterfaures Ammoniak, nach der obigen Bestimmung von 11,232 auf 100, enthalten, so finden wir 0,4905 Gr. Nach der nemlichen Bestimmung mußte das aus 4,365 Gr. Salz entweichende Gas 2,4 Gr. betragen. Wenn wir uns nun erinnern, daß sowohl das unzerlegte Salz als das erhaltene Wasser freie Säure enthielten, so sieht man sehr leicht ein, daß diese kleine Abweichung von $\frac{1}{308}$ von dem Gewichte des Salzes in dem gefundenen von dem berechneten Resultate, von diesem Säure-Ueberschuß herzuleiten ist; denn

indem dieser Ueberschuß das Gewicht des unzerlegten Salzes vermehrt, muß er zugleich das Gewicht der Produkte der Zerlegung vermindern. Ich sehe also diesen Versuch als einen neuen Beweis für die Richtigkeit der hier bestimmten Zusammensetzung der salpeterfauren Salze an.

R e s u l t a t e.

Als allgemeines Resultat geht aus diesen Versuchen folgendes hervor:

1. *In den salpeterfauren Salzen enthält die Säure 6mal so viel Sauerstoff, als die Basis, und da dieses, wenn man die Säure als aus Stickstoff und Sauerstoff zusammengesetzt betrachtet, nicht eintrifft, so müssen wir die Salpetersäure als aus Ammonium und Sauerstoff zusammengesetzt ansehen.* Kann aber der Stickstoff in den salpeterfauren Verbindungen, wo das Ammonium sich in der positiv-elektrischen Modification befindet, *nicht als Elementar-Bestandtheil betrachtet werden*, so dürfte dieses wohl nirgends in der organischen Natur der Fall seyn.

2. *Das salpeterfaure Ammoniak ist so zusammengesetzt, daß die Salpetersäure doppelt so viel Sauerstoff enthält, als erforderlich ist, um den aus dem Ammoniak hervorzubringenden Wasserstoff zu sättigen.* Das *krySTALLisirte Salz* enthält eine Menge Krytallwasser, dessen Sauerstoff dem des Alkali gleich ist. Der Stickstoff der Säure steht zu dem des Alkali in dem Verhältnisse von 5:4. Das Ammo-

nium in dem Alkali verhält sich aber zu dem in der Säure wie 6:5. Bei der Zerletzung dieses Salzes in der Hitze wird $\frac{1}{5}$ der ganzen Stickstoffmenge als Stickgas entbunden. — Dieses ist die allgemeine Regel der Zusammensetzung des salpeterfauren Ammoniaks. Diese Zahl-Bestimmungen können jedoch nur dann erst als *völlig richtig* angesehen werden, wenn die Zusammensetzung derjenigen Körper, aus denen dieses Salz besteht, oder die aus demselben gebildet werden können, mit ihnen, diesen Regeln gemäß, bis in den letzten Ziffern völlig übereinstimmen; bis dahin dürfen sie nur für Näherungen gelten, die jedoch in so fern von großem Werthe sind, als sie uns mit einiger Sicherheit auf die Spuren der Gesetze der Natur führen.

Daß das Ammonium des Alkali hier nicht ein Multiplum nach einer ganzen Zahl von dem der Säure ist, beruhet auf der nämlichen Ursache, als die scheinbar anomalistischen Vermehrungsstufen mehrerer brennbaren Körper, von denen ich theils schon gesprochen habe, theils bei den vegetabilischen Säuren umständlicher zu sprechen Gelegenheit haben werde.

Die Analyse des salpeterfauren Ammoniaks läßt sich als ein förmlicher Beweis für den Sauerstoff-Gehalt des Wasserstoffs ansehen; denn nur dieser kann Ursache seyn, daß der Sauerstoff der Säure, wenn man sie als aus Stickstoff zusammengesetzt betrachtet, kein Multiplum nach einer ganzen Zahl von dem der Basis ist. Diese Analyse scheint aber

auch zugleich zu beweisen, daß ich in der ersten Fortsetzung meiner Abhandlung (*Ann. B. 8. S. 134 u. 186.*) den Sauerstoff-Gehalt des Wasserstoffs sehr viel und vielleicht wenigstens 4 Mal zu hoch angenommen habe *):

*) Seitdem ich durch meine Untersuchungen über die Zusammensetzung des Ammoniaks (*Ann. B. 8. S. 176 f.*) und der salpetersauren Neutralsalze hinlängliche Gründe zu haben glaube, den Stickstoff als eine höhere Oxydations-Stufe des nämlichen Radicals als das Ammoniak anzusehen, scheint es mir allerdings (obschon nicht mit derselben Evidenz), daß der Wasserstoff eine niedrigere Oxydations-Stufe des nämlichen Radicals seyn muß. Dafür sprechen mehrere Umstände; doch fehlt es auch nicht an solchen, die dagegen sind, und noch ist die Richtigkeit dieser Ansicht nicht völlig bewiesen, so sehr ich mich auch bemüht habe, alles, was sie bestätigen konnte, hervorzuziehn. Es scheint nämlich, als müßte in diesem Fall der im Wasserstoff befindliche Sauerstoff ein Multiplum nach einer ganzen Zahl seyn, das zwischen dem Sauerstoffgehalt des Wassers und dem der verschiedenen Körper, mit welchen das Wasser in Verbindung treten kann, liegt, grade so wie wir das von dem Sauerstoff des Stickstoffs in den salpetersauren Neutral-Salzen sehen werden. Dieses ist aber nicht der Fall, wenn das Wasser wirklich nur 11 $\frac{3}{4}$ Procent Wasserstoff enthält. Sollte dagegen das Wasser wirklich mehr als 11 $\frac{3}{4}$ Procent Wasserstoff enthalten (der auf mir unbekannten Gründen beruhenden Bestimmung des Hrn. Gay-Lussac gemäß), so gehört die letztgenannte Zahl, mit welcher die meisten Analysen wasserhaltiger Körper am besten übereinstimmen, dem metallischen Ammonium zu, und der Unterschied zwischen dem Wasserstoffgehalt und der Menge von Ammonium im Wasser, rührt von dem Sauerstoff des Wasserstoffs her. Wenn aber, wie es wahrscheinlich ist, künftige Analysen des Wassers, die mit einer dem jetzigen Zustande der Untersuchungen angemessenen Genauigkeit angestellt werden, den Wasserstoffgehalt desselben zu 11,75, oder nahe bei dieser Zahl, bestimmen sollten, so scheint ein Sauerstoffgehalt des Was-

Noch muß ich bemerken, daß es noch nicht möglich ist, mit Gewißheit zu bestimmen, welche Reihe von Milchungs-Verhältnissen die richtigere ist, ob die nach der Wiegung der Gasarten bestimmte, oder die, welche aus den von mir angestellten Analysen verschiedener Salzbasen hergeleitet ist. Doch gestehe ich aufrichtig, daß ich glaube, in den Salzbasen den Sauerstoffgehalt zu hoch angenommen zu haben. Denn wenn man ihn vermindert, werden alle Resultate übereinstimmender, indess sie bei Vergrößerung desselben stärker von einander abweichen. Nimmt man so z. B. das Ammoniak als 46,26 Th. Sauerstoff enthaltend, und das Wasser als aus 11,75 Wasserstoff und 88,25 Sauerstoff bestehend an, so stimmt alles völlig überein.

2. *Basische und überbasische salpetersaure Salze* *).

Basisches salpetersaures Bleioxydul.

Ich habe dieses Salz durch Behandlung des neutralen salpetersauren Bleioxyduls mit weniger kau-

ferstoffs nicht in die Berechnungen und die Multiplications-Verhältnisse kommen zu können. Da dieses aber, wie wir im Folgenden sehen werden, zuweilen auch mit dem Sauerstoff des Stickstoffs geschieht, so kann es nicht als ein entscheidender Beweis gegen den Sauerstoffgehalt des Wasserstoffs angesehen werden.

Berzelius.

*) Ich habe diesen und den folgenden Abschnitt aus der dritten Fortsetzung, wo Hr. Berzelius die Gesetze für die Bildung der basischen Salze entwickelt, hierher ver-
setzt.

Gilbert.

stischem Ammoniak, als zur völligen Zerlegung desselben erfordert wird, erhalten. Der weiße Niederschlag, der hierbei entstand, wurde gut ausgefüßt, stark getrocknet und dann in einer kleinen Glasretorte geglühet; er gab salpetrige Säure und Sauerstoffgas, ohne alle Spuren von condensirter Säure; der Niederschlag enthält also kein Krytallwasser. Er hinterließ 80,5 Procent schön citrongelbes Bleioxydul. Das Salz bestehet also aus

Salpeterfaure 19,5 — 100.

Bleioxydul	80,5	—	413.
	100,0		513

Es sind aber in 80,5 Theilen Bleioxydul 5,72 Th. Sauerstoff, und in 19,5 Theilen Salpeterfaure 17,096 Theile Sauerstoff enthalten, und es ist $5,72 \times 3 = 17,16$. Es enthält also in diesem Salze die Säure 3mal so viel Sauerstoff als die Basis, und sättiget doppelt so viel Basis als in dem neutralen salpeterfauren Bleioxydul.

Ueberbasisches salpeterfaures Bleioxydul.

Eine andere Menge von salpeterfaurem Bleioxydul wurde mit so viel Ammoniak vermischt, daß nicht nur alles Bleioxydul niederfiel, sondern daß auch die Flüssigkeit, nachdem sie mehrere Stunden mit dem Niederschlag digerirt worden war, noch alkalisch blieb. Der Niederschlag wurde mit Wasser so lange gewaschen, bis dieses Wasser nichts mehr aufgelöst enthielt. Das in der Sonne getrocknete weiße Bleisalz wurde dann in einer kleinen Retorte auf einer stark er-

hitzten Sandkapelle noch stärker entwässert; dabei wurde es gelb, verlor aber nur reines Wasser, ohne daß sich eine Spur von der Säure entband. Das so getrocknete Salz hinterließ nach dem Glühen 90,3 Procent Bleioxyd, wobei sich bloß salpetrigsaure Dämpfe und Sauerstoffgas, ohne ein Atom tropfbarer Säure, entbanden. Diese 90,3 Theile Bleioxydul enthalten 6,457 Theile Sauerstoff. Sehen wir die Salpetersäure als aus Ammonium und 87,88 Procent Sauerstoff bestehend an, so enthalten die 9,7 Theile Salpetersäure 8,524 Th. Sauerstoff, welches viel weniger ist, als die doppelte Menge des Sauerstoffs der Basis. Betrachten wir dagegen die Salpetersäure als aus 30,5 Th. Stickstoff und 69,5 Th. Sauerstoff zusammengesetzt, so enthalten 9,7 Th. Salpetersäure 6,74 Th. Sauerstoff, also abgesehen von dem geringen Unterschiede von 0,317 Theilen (der sehr wohl auf einem Beobachtungsfehler beruhen kann), gleiche Theile Sauerstoff mit der Basis.

Dieses Resultat schien mir auffallend, um so mehr, da es meinen frühern Ideen über die Zusammensetzung der Salpetersäure zu widersprechen scheint; denn ich hatte es hier nicht etwa mit einem zweifachen basischen Bleisalz zu thun; ein solches mit der Essigsäure kannte ich schon lange, und ich suchte es hier ausdrücklich *). Daß hier

*) Das *doppelte basische Bleisalz* aufzufuchen, war ich dadurch veranlaßt worden, daß ich bemerkt hatte, daß, wenn man essigsaures Bleioxydul mit mehr Bleioxydul

die Salpetersäure, zufolge des allgemeinen von mir entwickelten Gesetzes der Zusammenfetzung der Salze, als aus Stickstoff und Sauerstoff zusammengefetzt, betrachtet werden muß, war mir völlig unerwartet. Entweder war also a) diese Beobachtung unrichtig; oder es war b) die Analyse des neutralen salpeterlauren Bleioxyduls fehlerhaft, oder es giebt c) eine mir für jetzt unbekannte Ursache, warum in der Salpetersäure, wenn sie mit der größtmöglichen Menge von Basis gesättigt wird, der Stickstoff sich als ein einfacher, keinen Sauerstoff enthaltender Körper verhält; oder es war endlich noch die Möglichkeit, d) daß das letztgerannte Salz eine doppelte Verbindung von einem anders modificirten basischen salpeterlauren Bleioxydul mit Oxydul-Hydrat seyn konnte.

kocht, man eine nicht krystallisirende Verbindung erhält, welche wie ein Alkali auf Pflanzenfarben reagirt, und zu einer Masse von gummiartigem Ansehen in der Hitze eintrocknet. Wenn diese Verbindung mit noch mehr Bleioxydul digerirt wird, schwillt das Bleioxydul auf und wird weiß; die Auflösung verliert immer mehr an Bleigehalt, und behält zuletzt einen zusammenziehenden, nicht süßen Geschmack. Der so gebildete weiße Niederschlag löset sich in kochendem Wasser auf und schießt daraus in federartigen Krystallen von Seidenglanz an. Ich bin noch nicht so weit gekommen, daß ich die Zusammenfetzung dieses Salzes mit Sicherheit hätte ausmitteln können; so viel habe ich jedoch gefunden, daß es weit mehr Bleioxydul als das extractartige Salz enthält, und durch zugesetzte Essigsäure wiederum darin verwandelt werden kann. Diese beiden Stufen der basischen Salze werde ich der Kürze wegen mit *basisch* und *überbasisch* bezeichnen.

Berzelius.

Um alle diese Möglichkeiten zu prüfen, wiederholte ich noch einmal die Untersuchung dieses Salzes. Nach dem Austrocknen im Wasserbade wurde das Krytallwasser in einer kleinen Glasretorte auf der Sandkapelle verjagt. Ich nenne es Krytallwasser, weil das Salz durch diese Verjagung die weiße Farbe mit der gelben vertauschte. Dieses Wasser betrug in einem Versuch 2,30 und in einem andern 2,32 Procent. Das geglühte Salz hinterließ 88,1 Th. Bleioxydul, welches auch durch Schmelzung nicht vermindert wurde. Dieses Salz mußte also folgendermaßen zusammengesetzt seyn.

Bleioxydul	—	88,10
Salpetersäure	—	9,53
Wasser	— —	2,32
		<hr/> 100,00.

Die unter c) angeführte Ansicht über die Zusammensetzung dieses Salzes wollte ich von allen am wenigsten zulassen, und bemühte mich daher, erst alle andere zu prüfen. Die hier gefundene Menge Bleioxydul enthält 6,299 Th. Sauerstoff; die gefundene Menge der Säure, je nachdem wir den Stickstoff oder das Ammonium als ihr Radical ansehen, 6,66 oder 8,4112 Th. und das Wasser 2,05 Th. Sauerstoff. Da keine der beiden Zahlen für den Sauerstoffgehalt der Säure, zu der für den Sauerstoffgehalt der Basis vollkommen paßt, stellte ich mir der unter d) angeführten Hypothese zu Folge vor, dieses Salz sey folgendermaßen zusammengesetzt. Die Salpetersäure sey mit $\frac{2}{3}$ des Blei-

oxyduls verbunden, und stelle damit ein basisches Salz dar, in welchem die Säure doppelt so viel Sauerstoff als die Basis enthalte; das noch rückständige Drittel der Basis sey mit dem Wasser verbunden, als ein Hydrat, in welchem der Sauerstoff-Gehalt des Wassers und der des Bleioxyduls gleich sey, und das Ganze stelle also einigermassen ein Doppelsalz vor, worin der Sauerstoff im Wasser in geringster Menge, und in dem Sauerstoffgehalt des Bleioxyduls 3mal, in dem der Salpetersäure 4mal enthalten sey. — Diese Ansicht stimmt mit dem Resultat des Versuchs überein; daß sie aber nach aller Wahrscheinlichkeit nicht die richtige ist, beweisen mir die andern basischen salpetersauren Salze, welche vielmehr anzudeuten scheinen, daß man in diesem Salze die Salpetersäure, als Stickstoff zu ihrem Radical habend, betrachten müsse, da sie dann gleiche Theile Sauerstoff mit der Basis, und das Wasser $\frac{1}{3}$ so viel Sauerstoff als diese, enthalten würde.

Daß diese Ansicht, nach welcher die Salpetersäure aus Stickstoff und Sauerstoff zusammengesetzt zu betrachten ist, auf das neutrale salpetersaure Bleioxydul *nicht* paßt, wenn dieses auf 100 Th. Salpetersäure 205,1 Theile Bleioxydul enthält, haben wir oben S. 166 gesehen. Ich habe daher die *Analyse des neutralen salpetersauren Bleioxyduls* noch einmal wiederholt.

Ich trocknete zu dem Ende das feingepulverte neutrale salpetersaure Bleioxydul in der Sonne, und setzte davon nach einigen Stunden 10 Gr. in einer

kleinen gewogenen Glasretorte einer höhern Temperatur aus, bis das von der Säure befreite Oxydul halb verglast war, und die Retorte anfang zu schmelzen. Weder in dem Retortenhalbe, noch in den Vorlagen hatte sich ein einziges Tröpfchen von Säure verdichtet; ein Beweis, daß das neutrale salpeterlaure Bleioxydul kein Wasser enthält. Das Gewicht der Retorte war jetzt durch das des Bleifalzes nur noch um 6,729 Gr. vergrößert, und noch einmal erhitzt verlor es nichts mehr, obgleich die Retorte nun ganz zusammengeschmolzen war.

Ich habe diesen Versuch noch mehrmals mit der ängstlichsten Sorgfalt, sowohl in gewogenen Retorten als in einem ebenfalls gewogenen Platinatiegel wiederholt, und er gab mir stets Resultate, die nur zwischen 67,3 bis 67,31 Theile Bleioxydul auf 100 Th. des Bleifalzes variirten. Dieses ist etwas mehr Bleioxyd, als ich in meinen vorigen S. 166 mitgetheilten Versuchen gefunden hatte (67,222)*). Das zu diesen Versuchen angewendete neutrale salpeterlaure Bleioxydul gab mit salpeterlaurem Silberoxydul nicht die mindeste Trübung, und das rückständige Bleioxydul entband beim Auflösen in Salpetersäure kein Gas, wie es zufolge des Verhaltens der gebrannten salpeterlauren Alkalien und alkalischen Erden zu erwarten gewesen wäre. Es entwickelte sich dabei von 6,73 Gr. halbverglasetem Bleioxydul nicht mehr Luft, als der Raum einer Erbsen einnahm;

*) Folglich enthält das *neutrale* salpeterlaure Bleioxydul auf 100 Theile Salpetersäure 205,87 Theile Bleioxydul. G.

ich sehe sie daher als atmosphärische Luft an, welche mechanisch von dem erkaltenden Oxyde einge-
fogen worden war.

Hieraus erhellt auf das deutlichste: *erstens*, daß wenn man die Salpetersäure als aus Stickstoff und Sauerstoff zusammengelezt betrachten will, die in dem neutralen salpetersäuren Bleioxydul enthaltne Salpetersäure unmöglich den Sauerstoff nach irgend einem Multiplum nach einer ganzen Zahl des Sauerstoffgehalts, der von ihr gesättigten Basis enthalten kann; und *zweitens*, daß in dem hier beschriebenen basischen salpetersäuren Bleioxydul die Basis kein Multiplum nach einer ganzen Zahl von derjenigen Menge der Basis seyn kann, mit welcher die nemliche Menge Säure im neutralen salpetersäuren Bleioxydul vorhanden ist. Die hier fehlende Uebereinstimmung der Resultate kann also nicht von fehlerhaften Analysen herrühren, sondern das letzt beschriebene basische Salz ist entweder eine doppelte basische Verbindung, oder es sind Ursachen vorhanden, durch welche die Salpetersäure, wenn sie mit der größtmöglichen Menge der Basis verbunden wird, den Sauerstoff im Stickstoffe so fest hält, daß er sich wie Sauerstoff zu verhalten aufhört, und also nicht mehr in Rechnung gebracht werden kann. Das folgende Beispiel bestätigt die Wahrscheinlichkeit der letzteren Ansicht, und die völlige Erklärung dieser Erscheinung würde uns um einen großen Schritt in der Lehre von den Proportionen in der Chemie weiter führen.

Basisches salpetersaures Kupferoxyd.

Dieses Salz habe ich mir auf dreierlei Weise bereitet: a) durch gelinde Erhitzung des trocknen neutralen Salzes, und Auslaugung des noch unzeretzten Neutrallalzes mit kochendem Wasser; b) durch Fällung des neutralen salpetersauren Kupferoxyds mit Kalkwasser; und c) durch Fällung mit caustischem Ammoniak, wobei der ganze Kupfergehalt nicht niedergeschlagen wurde. Alle drei Methoden gaben durchaus das nemliche Salz.

In mehreren Versuchen erhielt ich durch Glühen aus diesem Salze 65,6 bis 66 Procent schwarzes Kupferoxyd, und die dabei entbundene Säure war zum größten Theile flüchtig. Dieses Salz enthält also Krytallwasser, und nach der unten anzuführenden Berechnung muß es folgendermaßen zusammengesetzt seyn:

Salpetersäure	—	18,9
Kupferoxyd	—	66,0
Wasser	— —	15,1
		<hr/> 100,0.

Die 66 Th. Kupferoxyd enthalten 13,2 Thl. Sauerstoff, welchen 18,9 Th. Salpetersäure entsprechen, sofern diese als aus Stickstoff und Sauerstoff zusammengesetzt betrachtet wird. Die übrigen 15,1 Th. müssen Wasser gewesen seyn und enthalten also 13,32 Th. Sauerstoff. Wollten wir dieses Resultat nach einer andern Ansicht der Zusammensetzung der Salpetersäure berechnen, so kommen wir auf kein Verhältniß zwischen dem Sauerstoff der Basis

und dem des Wassers, worin das eine ein Multiplum des andern nach einer ganzen Zahl seyn könnte; denn 13,2 Th. Sauerstoff würden nach dieser Ansicht schon in 15,04 Theile Salpetersäure enthalten seyn, und folglich der Sauerstoff des Wassers den der Basis an Menge übertreffen, jedoch weniger als das doppelte desselben betragen. Wenn wir aber annehmen wollten, daß der Sauerstoff der Säure 2mal so viel als der der Basis betrage, so würde das Salz 30,08 Th. Salpetersäure und 3,42 Th. Wasser enthalten, und wiederum der Sauerstoff des Wassers kein Verhältniß nach einer ganzen Zahl zu dem der Basis beobachten. Auch wenn man dieses Salz als eine zweifache Verbindung von basischem salpetersaurem Kupferoxyd mit Kupferoxyd-Hydrat ansehen wollte, giebt dieses keine so genügende Erklärung.

Die Analyse dieses Salzes scheint also die vorhin erwähnte Idee zu bestätigen, daß nemlich in den Salzen, in welchen die Salpetersäure mit der größtmöglichen Menge Basis gesättigt ist, die Säure gleiche Menge Sauerstoff mit der Basis enthält, in sofern man die Salpetersäure als aus Stickstoff und Sauerstoff zusammengesetzt betrachtet, und also den Sauerstoff des Stickstoffs nicht in Berechnung bringt. Wir werden für diese Ansicht noch eine neue Bestätigung durch das überbasische salpetrigsaure Bleioxydul erhalten, zu dem wir uns nun wenden wollen.

3. Die salpetrigsauren Salze.

Da die Beweise, welche sich, wie wir gesehen haben, aus der Analyse der neutralen salpetersauren Salze für die Zusammensetzung des Ammoniaks und des Stickstoffs ziehn lassen, so äußerst wichtig und unentbehrlich sind, und da die Ideen, auf welche sie führen, mit den ältern Meinungen im Streite stehen, und unter den Chemikern viele Gegner finden werden, so hielt ich es für wesentlich nöthig, alles, was in diesen Beweisen zweideutig oder schwankend scheinen könnte, noch näher zu betrachten. Um die Richtigkeit der Idee, die Salpetersäure sey aus *Ammonium* und Sauerstoff zusammengesetzt, außer allen Zweifel zu setzen, beschloß ich eine Beobachtung zu benutzen, welche ich bei meinen vielen Arbeiten mit den Bleisalzen zu machen Gelegenheit gehabt hatte,

Basisches salpetrigsaures Bleioxydul.

Es ist eine von Proust entdeckte und seitdem allgemein bekannte Erscheinung, daß wenn man Bleimetall mit einer Auflösung von salpetersaurem Bleioxydul kocht, das Blei aufgelöst wird und man eine gelbe Flüssigkeit erhält, welche in schuppigen gelben Kry stallen anschießt. Hr. Proust hielt diese Verbindung für ein Salz, worin das Blei auf eine niedrigere Stufe der Oxydation gebracht sey. Hr. Thomson erklärte dagegen das nemliche Salz, als er es durch Erhitzung von salpetersaurem Bleioxydul erhielt, für gewöhnliches basisches salpetersau-

res Bleioxydul. Keiner dieser beiden Chemiker hatte seine Aufmerksamkeit auf den veränderten Zustand der Salpetersäure gerichtet; daher der Widerspruch in ihren Resultaten, in welchen der eine nicht richtiger als der andere geschlossen hat.

Ich hatte sehr oft gefunden, daß wenn ich Blei in Salpetersäure auflösete, die Auflösung zuletzt citronengelb wurde, ohne daß das von Hrn. Proust beschriebene schuppige Salz daraus anschoß. Da diese gelben Auflösungen schlechter als die gewöhnlichen krySTALLisirten und ein gelbes Salz gaben, versuchte ich sie durch hinzugesetzte Salpetersäure zur KrySTALLISATION zu zwingen *). Die Farbe verschwand sogleich, und es schoß salpetersaures Bleioxydul in Menge an. Diese mit Salpetersäure gemischten Auflösungen rochen aber jedesmal so erstickend nach Salpetergas, ohne daß sich jedoch rothe Dämpfe zeigten, daß ich sie aus dem Arbeitszimmer entfernen mußte. Ich übergoss nun eine Portion des gelben Salzes mit Salpetersäure und erwärmte die Mischung gelind; dabei entwickelten sich kleine Gasbläschen, welche noch am Boden des Gefäßes, ehe sie mit der Luft in Berührung gekommen waren, roth erschienen. Essigsäure brachte die nemliche Erscheinung hervor. Es konnte also nicht mehr bezweifelt werden, daß dieses gelbe Salz eine

*) Es ist bekannt, daß mehrere Salze aus ihren Auflösungen in Wasser durch zugesetzte freie Säure gefällt werden, wahrcheinlich dadurch, daß durch die Säure die Capacität des Wassers vermindert wird. Berzelius.

Verbindung von *salpetriger Säure* mit *Bleioxydul* enthielt, von der es wahrscheinlich die gelbe Farbe hatte.

Ich beschloß sogleich zu prüfen, wie sich der Sauerstoff der *salpetrigen Säure* zu dem der *Basen* verhalte, und ob dieses Verhalten nicht einen neuen Beweis für meine Idee von der Zusammensetzung des Stickstoffs abgeben könne. Zu dem Ende kochte ich in einem kleinen Glaskolben eine Auflösung von 20 Grammen *salpeterfaures Bleioxydul* mit 12,4 Gr. dünn geschlagenem Blei, d. i. genau mit so viel, als das Salz vorher enthielt. Nach etlichen Stunden war das Blei vollkommen aufgelöst, und die Auflösung hatte eine gesättigte gelbe Farbe angenommen. Während des Abkühlens schloß sie ganz zu einer gelben schuppigten Masse an, aus welcher sich eine farblose Flüssigkeit auspressen ließ. Die Auflösung hatte einen mehr schrumpfenden als süßen Geschmack, und reagirte auf geröthetes Lakmuspapier ganz wie ein Alkali. Dieses war auch mit den Krytallen der Fall. Säuren entwickelten aus diesem Salze *salpetrige Säure* in grosser Menge. Dieses Salz ist also *basisches salpeterfaures Bleioxydul*. Es mußte daher noch eine andere und zwar neutrale Verbindung zwischen der *salpetrigen Säure* und dem *Bleioxydul* existiren. Von ihr werde ich weiterhin sprechen, und hier erst die Zusammensetzung dieses basischen Salzes auszumitteln suchen.

Die erhaltenen Kry stallen wurden zu einem feinen Pulver gerieben, dieses streng getrocknet und dann in einer kleinen gewogenen Glasretorte erhitzt, und zuletzt sehr streng gegliühet, bis sich kein Salpetergas mehr entband. Das Salz schmolz in der Hitze nicht. Es gab theils gasförmige, theils flüchtige, rothe, rauchende salpetrige Säure her, und enthielt also Kry stallwasser. Der noch ungeschmolzene Theil des Bleioxyds war schön hellgelb, und wog in verschiedenen Versuchen 79,5, 79,75 bis 80 Procent von dem angewandten Salze.

Wenn wir die salpetrige Säure als aus *Stickstoff* und Sauerstoff zusammengesetzt betrachten, so enthält sie gegen 63,1 Th. Sauerstoff 39,5 Th. Stickstoff. Wenn wir sie dagegen als aus *Ammonium* und Sauerstoff zusammengesetzt ansehen, so besteht sie in 100 Theilen aus 15,88 Th. Ammonium und 84,12 Th. Sauerstoff. In der Menge von Bleioxydul, welche wir bei diesen Versuchen erhalten haben, befinden sich 5,70 bis 5,72 Theile Sauerstoff; diese müssen in dem in den 20 Procent verflüchtigter Säure enthaltenen Sauerstoff nach einer ganzen Zahl enthalten seyn. Wenn wir den Stickstoff als Radical der salpetrigen Säure ansehen, so kann diese Säure nicht 3 Mal den Sauerstoff der Basis enthalten. Die Menge salpetrige Säure, welche 2 Mal 5,72 Th. Sauerstoff in sich schließt, ist 18,13 Th.; für das Wasser bliebe also nur 1,87 Theil zurück, welches offenbar zu wenig ist, da bei der Destilla-

tion dieses Salzes die größte Menge der Säure in tropfbar flüssiger Gestalt erhalten wird.

Um hierüber Gewißheit zu erhalten, trocknete ich eine Menge von dem basischen Salze sehr streng, bis sich die Säure davon zu entfernen anfang, und also alles mechanisch anhängende Wasser vollkommen entfernt seyn mußte: das Salz hatte eine dunklere Farbe angenommen, und gab in einer Retorte geglühet, wie zuvor, flüssige Säure, wobei es 81,3 Procent Bleioxydul hinterließ. Da nun die verflüchtigten 18,7 Procent wie zuvor größtentheils flüchtig waren, so ist es ganz unmöglich, daß die salpetrige Säure 2 Mal den Sauerstoff der Basis des Salzes enthalten kann; denn dann bliebe nichts für den Wassergehalt derselben übrig. Wenn sie aber mit dem sie neutralisirenden Bleioxydul nur gleiche Theile Sauerstoff enthalten sollte, so müßte das Salz 10,93 Th. Kry stallwasser in sich schließen, und der Sauerstoff dieses Kry stallwassers würde kein gesetzmäßiges Verhalten zu dem der Basis beobachten *). Die Zusammensetzung dieses Salzes stimmt also mit den für die übrigen Salze gefundenen Gesetzen keineswegs überein, in sofern wir den Stickstoff als das Radical der salpetrigen Säure annehmen.

Wenn wir dagegen die salpetrige Säure als aus *Ammonium* und Sauerstoff zusammengesetzt betrachten, und in der Säure 2 Mal so viel Sauerstoff als in der sie neutralisirenden Basis annehmen, so

*) Vergl. S. 167. Anm.

würde die Menge der salpetrigen Säure in diesem Salze 13,57 bis 13,6 Procent betragen, wobei 6,4 bis 6,68 Procent für das Krytallwasser übrig bleiben. So viel Theile Wasser enthalten aber 5,64 bis 5,88 Th. Sauerstoff. Wir können also mit Sicherheit schliessen, daß dieses Salz so zusammengesetzt ist, daß die Basis und das Krytallwasser gleiche Theile Sauerstoff enthalten, und die Säure (den Sauerstoff des Stickstoffs mit eingerechnet) 2 Mal so viel Sauerstoff als die Basis in sich schließt. Die Zahlen-Verhältnisse der Bestandtheile des *basischen salpetrigsauren Bleioxyduls* sind dann nahe wie folgt:

Bleioxydul	80,0
salpetrige Säure	13,6
Wasser	6,4
	<hr/>
	100,0

Wir wollen nun, um diese Idee näher zu prüfen, die Bildung des basischen Salzes genauer untersuchen. Es geben, wie wir S. 166 gesehen haben, 100 Th. Salpetersäure mit 205,1 Th. Bleioxydul ein neutrales salpetersaures Bleisalz. Sollen diese 100 Th. Salpetersäure zu salpetriger Säure zurückgebracht werden, so müssen sie ein Fünftel ihrer Sauerstoffmenge (den Sauerstoff des Stickstoffs eingerechnet) verlieren. Wenn nun in allen salpetersauren Salzen der Sauerstoffgehalt der Säure 6 Mal so groß als der der Basis ist (S. 173.), so muß er in 100 Th. Salpetersäure $6 \cdot 14,66 = 88$ Th. be-

tragen. Nun ist $\frac{88}{5} = 17,6$ *); aus 100 Th. Salpetersäure entstehen folglich $100 - 17,6 = 82,4$ Theile salpetrige Säure, deren Sauerstoffgehalt 70,35 beträgt. Nimmt nun das Blei, das von dem flüchtigen salpetersauren Bleioxydul, womit man operirt, aufgelöst wird, diese 17,6 Th. Sauerstoff in sich auf, so muß die Auflösung mit Einschluss des anfänglich vorhandenen Bleioxyduls, welches 14,66 Th. Sauerstoff enthielt, von der Basis dann eine Menge in sich schließen, deren Sauerstoff 32,26 Th. beträgt. Nach der oben angeführten Analyse soll die salpetrige Säure die doppelte Menge dieses Sauerstoffs, das ist, 64,54 Th. Sauerstoff enthalten. Wir haben aber gesehen, daß sie in der That 70,35 Th. Sauerstoff, also 5,48 Th. mehr in sich schließt. Wenn daher diese Berechnung richtig ist, so muß ein Theil der salpetrigen Säure zugleich zersetzt, und folglich Salpetergas oder Stickgas entbunden werden. Diese durch eine ungleiche Zerlegung der Salpetersäure entstehende Gasentbindung läugnet zwar Herr Proust, und seitdem auch Hr. Gehlen; sollte sie aber doch nicht Statt finden? oder vielmehr, wie sollte das salpetersaure Bleioxydul zusammengesetzt seyn, wenn sie nicht Statt fände? Die Sal-

*) Ich muß hier die oft gemachte Bemerkung wiederholen, daß, wenn in meinen Versuchen der Sauerstoffgehalt der Basen ein wenig zu groß ausgefallen ist, dieser Fehler durch die 6fache Vergrößerung hier bedeutend wird. Der Leser sieht aber leicht ein, daß dieses auf die hier entwickelte Vorstellung keinen wesentlichen Einfluß hat. *Berzelius.*

peterfäure müßte dann eine Menge Bleioxydul sättigen, deren Sauerstoff $\frac{1}{3}$ von dem der Säure beträgt (nemlich so fern diese aus Ammonium, oder $\frac{1}{4}$ so fern sie aus Stickstoff und Sauerstoff zusammengesetzt wäre). Dieses würde aber, wenn meine Analyse des salpeterfauren Bleioxyduls einigermaßen richtig ist, in den 100 Theilen Salpetersäure, welche 205,1 Th. Bleioxydul sättigen, eine Menge von Wasser, deren Sauerstoff dem des Bleioxyduls gleich wäre, voraussetzen, da denn 100 Th. wasserfreier Salpetersäure so viel Bleioxydul sättigen müßten, als 17,5g Th. Sauerstoff in sich schließt. Meine S. 166 beschriebenen Versuche zur Analyse des salpeterfauren Bleioxyduls und des salpeterfauren Ammoniaks zeigen aber, wie mich dünkt, unwiderleglich, daß ein solches in der Säure verborgenes Wasser nicht vorhanden ist. Die Verwandlung des salpeterfauren Bleioxyduls in basisches salpetrigsaures Bleioxydul ist also ohne Zersetzung eines Theils der salpetrigen Säure, und also ohne eine Gasentbindung, nicht möglich.

Folgender Versuch brachte mich hierüber ins Reine. Ich that in einen kleinen gläsernen Kolben 12 Gran salpeterfaures Bleioxydul und 10 Gr. dünn geschlagenes Blei, goß den Kolben mit gekochtem Wasser voll, und brachte in die Mündung des Kolben eine gleichfalls mit Wasser gefüllte Gas-Entbindungs-Röhre. Der Kolben wurde langsam über einer Weingeistlampe erhitzt, bis die Flüssigkeit dem Siedepunkte nahe kam. Das Blei hing nach und

nach an sich aufzulösen, und es liegen davon eine Menge sehr kleiner Gasbläschen, wie an einem in der galvanischen Kette auf Wasser einwirkenden Leiter, auf. Ich ließ die Flüssigkeit nicht zum Kochen kommen, und auf diese Weise sammelte sich in der vorgelegten Flasche eine Menge Gas, welches sich durch Erkältung nicht condensirte. Endlich ließ ich die Flüssigkeit kochen, und unterbrach den Versuch, als das Blei anfang sich mit einer gelbbraunen Haut zu bekleiden. Es fand sich, daß 7,64 Gr. Blei waren aufgelöst und 1,8 Cub. Zoll Gas (bei $+ 12^{\circ}$ Therm.) entbunden worden. Als das erhaltene Gas mit Sauerstoffgas vermischt wurde, condensirte es sich zu rothen Dämpfen, welche vom Wasser ganz verschluckt wurden; es war also Salpetergas. In andern Versuchen, bei welchen ich die Auflösung des Bleies in Retorten mit angekitzter tubulirter Vorlage vornahm, wurde das Sauerstoffgas der Vorlage verzehrt, und das überdestillirte Wasser war sehr merklich fauer. Die Zerlegung eines kleinen Theils der salpetrigen Säure, während das Blei sich in dem salpeterfauren Bleioxydul auflöst, ist also durch diesen Versuch außer allen Zweifel gesetzt.

Ich hoffte die Menge von aufgelöstem Blei genauer bestimmen zu können, wenn ich die Auflösung über mehr Blei kochen ließ, als sie nach der Berechnung sollte auflösen können. Zu dem Ende übergoss ich in einem sehr langhalsigen Kolben 12,5 Gran sehr reines, dünn geschlagenes Blei mit einer

Auflösung von 10 Gr. salpetersaurem Bleioxydul in 500 Gr. Wasser, und kochte die Mischung 12 Stunden hindurch. Die Mündung des Kolbens war mit einem Korkstöpsel verschlossen, durch welchen ein kleines Glasrohr ging, das dem Gas den Durchgang verstattete. Nach Verlauf der 12 Stunden wurde die Auflösung in eine Flasche gegossen, welche sie beinahe anfüllte, und dann leicht verschlossen. Von dem Blei waren, zu meiner großen Verwunderung, nur 0.85 Gr. unaufgelöst zurückgeblieben. Die abgegossene Auflösung schloß nach und nach zu einem ziegelfarbigem kleinschuppigen Salze an, und die Flüssigkeit, welche zurückblieb, hatte ihre Farbe verloren. Sie wurde zu $\frac{2}{3}$ concentrirt, und schloß dann in einer Flasche in zwei verschiedene Gruppen von Salzen an. Die eine war das bereits beschriebene gelbe basische salpetrigsaure Bleioxydul; die andere (welche von der nämlichen Natur mit dem ersten Antheile war) bildete kleine ziegelrothe, den Fructificationstheilen des Farrenkrauts vollkommen ähnliche Pusteln, welche ein *überbasisches salpetrigsaures Bleioxydul* darstellten.

Durch die Bildung dieses überbasischen Salzes sah ich mich in meiner Hoffnung, die zur Bildung des basischen Salzes erforderliche Menge von Blei zu finden, getäuscht. Ich mußte sie also durch Näherung zu bestimmen suchen, indem ich Bleisalpeter mit verschiedenen Mengen von Blei in Distillirgefäßen kochte, und die größte Menge be-

merkte, welche aufgelöst werden konnte, ohne daß sich dabei überbasisches Salz bildete. In dem ersten Versuch löseten 10 Gran salpeterlaures Bleioxydul $7\frac{2}{3}$ Gr. Blei ohne Spuren von überbasischem Salze auf. Ich erhitzte dann die erkaltete Auflösung aufs Neue und legte 1 Gran Blei hinein, womit ich sie 1 Stunde kochte. Es wurden 0,28 Gr. Blei aufgelöst, und während des Erkaltens schossen einige Gruppen von überbasischem Salze an. Andere 10 Gr. Bleisalpeter wurden mit 7,9 Gr. Blei zu völliger Auflösung gekocht; während des Erkaltens der Auflösung zeigten sich einige wenige Spuren von überbasischem Salze. Noch andere 10 Gr. salpeterlaures Bleioxydul, worin 7,8 Gr. Blei aufgelöst waren, gaben zwar keine recht deutliche Zeichen von überbasischem Salze, das Unterste der KrySTALLISATION, am Boden des Gefäßes, schien jedoch etwas rüthlicher als das obere zu seyn. Da nun das überbasische Salz nicht in kaltem Wasser völlig unauflöslich ist, so glaubte ich durch diese Näherungsmethode keine genauere Bestimmung erwarten zu können.

Es ist leicht zu berechnen, wie viel Blei von salpeterlaurem Bleioxydul aufgelöst werden muß, damit es sich in das basische salpetrigsaure Salz verwandle. Denn wenn, nach der spätern S. 182 angeführten Analyse, das neutrale salpeterlaure Bleioxydul in 305,87 Theilen 100 Theile Salpetersäure enthält, welche, um zu salpetriger Säure zu werden, 17,6 Th. (oder nach der Bestimmung von den

Voluminibus der gasförmigen Bestandtheile der Salpeterläure 17,395 Th.) Sauerstoff abgeben müssen, so ist das dabei sich bildende Bleioxydul nicht hinreichend, alle salpetrige Säure auf die nämliche Sättigungsstufe zu bringen, sondern es entsteht ein Ueberschuß von 5,74 Theilen salpetriger Säure. Durch eine sehr leichte Berechnung findet sich, daß, wenn salpetrige Säure zu Salpetergas wird, sie ein Viertel ihrer ganzen Sauerstoffmenge verliert *), und daß also 2 Theile salpetrige Säure müssen zerlegt werden, um das Bleioxydul hervorzubringen, welches mit 1 Theil salpetriger Säure das basische Salz darstellt **). Von den überschüssigen 5,74 Th. salpetriger Säure müssen also 3,826 Th. zerlegt worden seyn und 0,805 Th. Sauerstoff an das Blei abgegeben haben. Diese zu den vorher genannten 17,59 Th. Sauerstoff addirt, geben 18,375 Th. Sauerstoff, welche von dem aufgelösten Blei aufgenommen worden sind; 18,375 Th. Sauerstoff verbinden sich aber mit 238,8 Th. Blei. Wenn nun aber 305,87 Th. salpeterfaures Bleioxydul 238,8 Th. Blei auflösen, so lösen 100 Th. dieses Salzes 78 Th. Blei auf. Wir haben aber gesehen, daß in diesen Versuchen die Bildung des überbasischen Salzes genau auf diesem Punkt seinen Anfang nahm.

Vielleicht giebt es unter den indirecten Beweisen für die wahre Zusammensetzung der Salpeter-

*) Erste Fortf. *Ann. N. F. B.* 5. S. 186.

**) In sofern in diesen Salzen die Säure noch einmal so viel Sauerstoff als die Basis enthält. G.

läure, und mithin auch des Ammoniaks und des Stickstoffs, keinen bündigeren als diesen. Denn die hier angeführten Beobachtungen, wenn sie auch nicht auf die grösste Genauigkeit Anspruch haben, können unmöglich so fehlerhaft seyn, daß die Bildung des basischen salpetrigsauren Bleioxyduls sich mit einer andern Idee über die Zusammensetzung und die Sättigungs-Capacität dieser beiden Säuren vertragen sollte.

2. *Neutrales salpetrigsaures Bleioxydul.*

Ich wünschte nun auch das neutrale salpetrigsaure Bleioxydul kennen zu lernen, und dazu schlug ich folgenden Weg ein. Ich vermischte eine gesättigte kochende Auflösung des basischen Salzes mit so viel Schwefelsäure, als erforderlich war, um die Hälfte des in ihr befindlichen Bleioxyduls zu sättigen *). Ich erhielt eine gesättigte goldgelbe Auflösung, welche nach dem Erkalten nicht krystallisirte, und, wenn ich sie durch Abdampfen auf der Sandkapelle concentriren wollte, sich zum Theil zersetzte und basisches salpetersaures Bleioxydul gab. Daher überließ ich einen Theil derselben der selbsterfolgenden Verdunstung, und nach und nach schloß aus demselben ein dunkel-zitrongelbes Salz in octaedrischen Krystallen an. Dieses so gewonnene gelbe Salz ist beträchtlich auflöslicher im

*) Ich muß hierbey bemerken, daß, wenn dieser Versuch nicht in einem langhaltigen Kolben gemacht wird, ein Theil der salpetrigen Säure gasförmig entweicht, und die Zersetzung des Salzes nicht vollständig wird. *Berzelius.*

Wasser, als das salpeterlaure Neutralsalz. Wenn es in gekochtem und noch heißem Wasser aufgelöst wird, hinterläßt es eine geringe Menge basisches salpeterlaures Bleioxydul, welche sich während der Verdunstung des Wassers gebildet hat; in ungekochtem Wasser wird dieser Rückstand noch beträchtlicher. Da es unmöglich ist, dieses Salz in trockner Gestalt völlig rein darzustellen, so kann eine Analyse desselben kein recht scharfes Resultat geben.

In einer kleinen Gläsetorte wurden davon 10 Grammes erhitzt. Das Salz schmolz und glich in diesem Zustande dem salzlauren Blei- oder Silber-Oxydul; es hatte eine dunkelbraune Farbe angenommen, und schäumte sehr stark, indem es sich zerlegte. Ein Theil der sich entbindenden Säure ging gasförmig weg, ein anderer Theil setzte sich in der Vorlage tropfbar flüchtig ab. Dieses Salz enthält also Krytallwasser. In der Retorte blieb als Rückstand ein zusammengeschmolzenes Bleioxydul, welches 7 Gran wog. Ohne allen Zweifel ist in diesem Salze wenigstens doppelt so viel Säure gegen die Basis als in dem basischen salpetriglauren Bleioxydul enthalten, und sättigt folglich die salpetrige Säure in dem neutralen Salze eine Menge Bleioxydul, welche $\frac{1}{4}$ so viel Sauerstoff als die Säure enthält; d. i. 100 Theile Säure 294,1 Th. Bleioxydul. Dieses wird um so weniger streitig, da die 100 Th. salpetrige Säure, wenn man sie als aus Stickstoff und Sauerstoff zusammengesetzt betrachtet, 3 Mal

die in 294,1 Th. Bleioxydul befindliche Sauerstoffmenge enthalten würden, und also beide Ansichten sich mit diesem Resultat vereinigen lassen. Enthält nun überdiß das Kryſtallwaſſer eine gleiche Menge Sauerſtoff mit der Baſis, ſo iſt das *neutrale ſalpetrigſaure Bleioxydul* folgendermaßen zuſammengeſetzt:

Bleioxydul	70,375
ſalpetrige Säure	23,925
Waſſer	5,700
	<hr/>
	100,000

In dem Verſuch hinterließ das Salz nur 70 Procent Bleioxydul. Der kleine Unterſchied von beinahe $\frac{4}{1000}$ rührt wahrſcheinlich daher, daß die ſalpetrige Säure ſich während der Abdampfung mehr und mehr oxydirt, und daher das Salz weniger an Baſis zurücklaſſen mußte.

3. Ueberbaſiſches ſalpetrigſaures Bleioxydul.

Das *überbaſiſche ſalpetrigſaure Bleioxydul* iſt ein in kaltem Waſſer ſehr ſchwer auflösliches Salz. Es ſchießt während des Erkältens in kleinen dunkelziegelfarbigen Kryſtallſchuppen an. Die Auflöſung zerſetzt ſich an der Luft, oder wenn ſie mit ungekochtem Waſſer vermiſcht wird, und ſetzt ein häufiges weißes Pulver ab. An der Luft läßt ſich das trockene Salz unverändert aufbewahren. In der Hitze ſchmilzt es nicht, und bei einer nicht ſehr erhöhten Temperatur läßt es ſich von allem Waſſer befreien, ohne daß dabei etwas von der Säure

verflüchtigt wird; ich glaube also, daß es kein Kry-
stallwasser enthält. Als ich 10 Gran stark getrock-
netes überbasisches Salz in einer kleinen gewogenen
Glasretorte glühete, erhielt ich nur gasförmige sal-
petrige Säure, und sie hinterließen 8,9825 Gr. Blei-
oxydul. Dieses Salz ist also folgendermaßen zu-
sammengesetzt:

Bleioxydul	89,825
salpetrige Säure	<u>10,175</u>
	100,000

Wenn wir dieses Resultat berechnen, so finden
wir, daß die salpetrige Säure, sofern wir den Stick-
stoff als ihr Radical betrachten, in diesem Salze bei-
nahe gleiche Theile Sauerstoff mit dem Bleioxydul
enthält, mit einer Genauigkeit, die fast bis in die
letzten Zahlen reicht; daß aber die Zusammen-
setzung dieses Salzes nicht dem Princip gemäß
wird, wenn wir den Sauerstoff des Stickstoffs mit in
die Berechnung hineinzieln. In zwei andern Ver-
suchen erhielt ich 89,5 und 89,66 Procent Bleioxy-
dul aus diesem Salze.

Wir lehn hier eine neue Bestätigung der vor-
hin erwähnten Idee, daß in den überbasischen sal-
peterfauren Salzen, in welchen die Säure und das
Bleioxydul gleiche Theile Sauerstoff enthalten, der
Stickstoff bei der Berechnung als ein einfacher Kör-
per betrachtet werden muß. Wenn aber auf der
andern Seite die salpetrige Säure den Sauerstoff
nach einem Multiplum des in der Basis befindlichen
enthält, so entspricht die Zusammensetzung des

Salzes dem gewöhnlichen Gesetze nur dann, wenn wir den Sauerstoff des Stickstoffs in die Berechnung mitnehmen. Ich wage über die Ursache dieses sonderbaren Umstands keine Muthmaßung.

Wenn wir die Menge von Basis berechnen, welche 100 Theile salpetrige Säure in den drei hier beschriebenen salpetrigsauren Salzen sättigen, so finden wir, daß diese 100 Theile Säure im basischen Salze mit 2 Mal so viel, und im überbasischen Salze mit 3 Mal so viel Bleioxydul, als in dem neutralen Salze, verbunden sind. In den drei salpeterfauren Bleioxydul-Salzen findet aber eine solche gesetzmäßige Progression nicht Statt, denn in ihnen verhalten sich die mit 100 Theilen Säure verbundenen Mengen der Basis, wie 1 : 2 : 4,75. Diese Anomalie kann nur darin ihren Grund haben, daß der Stickstoff ein zusammengesetzter Körper ist, und scheint mir also ein Beweis mehr dafür zu seyn.

Es ist leicht einzusehen, daß die Bildung des überbasischen Salzes auf Kosten der salpetrigen Säure geschieht. Ich fand durch einen Versuch, daß dabei Salpetergas entbunden wird, und in diesem Gas konnte ich keine bemerkbare Spur von Stickgas finden. Nach den obigen Berechnungen kann das salpeterfaure Bleioxydul, um überbasisches salpetrigsaures Bleioxydul zu werden, ein dem seinigen fast gleiches Gewicht Bleimetall auflösen. In einem der hier angeführten Versuche hatten zwar 100 Th. Bleisalpeter 116½ Th. Blei aufgelöst; der Versuch war aber in einem langhaltigen Kolben angestellt wor-

den, in welchem ein beträchtlicher Theil Salpetergas sich mit dem Sauerstoffgas der hereindringenden Luft verband, und als Salpetersäure in den Kolben zurückfloß. Dieses geschieht besonders, wenn das basische Salz gebildet ist, weil dann 3 Th. der salpetrigen Säure zersetzt und in Salpetergas verwandelt werden müssen, um 1 Theil des Salzes in überbasisches Salz zu verwandeln. In Distillirgefäßen geschieht dieses nicht, weil in ihnen die neugebildete Säure sich in der Vorlage ansammelt, wo dann das condensirte Wasser aus leicht begreiflichen Ursachen mehr oder weniger sauer ist, je nachdem die Hitze das Kochen der Flüssigkeit mehr oder weniger ungleich unterhalten hat.

Wenn man in einem offenen Gefäß eine schwachsaure Auflösung von salpetersaurem Bleioxydul mit mehr Blei kocht, so erhält man eine gelbe Auflösung, welche in gelben Kry stallen anschiefst. Ich glaubte anfangs, dieses könne ein *Doppelsalz* mit zwei Säuren seyn, und suchte es daher mit Genauigkeit zu analysiren, fand aber, daß es sich nicht gleich blieb, daß auch der nämliche Anschuß hier und da gelber war, und daß die letzten Anschüffe salpetrigsaures Bleioxydul in größerer Menge als die ersten enthielten. Dieses Salz war also nur eine gleichzeitige Kry stallisation der beiden vermischten Salze. Durch Pulvern und Aussetzen an der Luft verliert es nach und nach seine gelbe Farbe, und wenn man es dann in Wasser auflöst, so läßt dieses basisches salpetersaures Bleioxydul zu-

rück. Wäre dieses Salz wirklich ein Doppelsalz, wo die Säuren die Basis unter sich zur Hälfte getheilt hätten, so müßte es nach dem Glühen 68,9 Procent Bleioxydul hinterlassen. Ich erhielt aber nur 67,5 bis 68,5 Procent, je nachdem ich frühere oder spätere Anschläge zu untersuchen hatte.

Noch muß ich eine Erscheinung des *neutralen salpetrigsauren Bleies* erwähnen, welche es wahrscheinlich mit den übrigen salpetrigsauren Salzen gemein hat. Wenn man eine Auflösung dieses Salzes in der Wärme concentrirt, so oxygenirt sich die Säure stärker, und da dann die neugebildete Salpetersäure in dem Salze $\frac{1}{3}$ mehr Basis findet, als sie sättigen kann, so setzen sich von dem neugebildeten salpetersauren Salze $\frac{2}{3}$ als basisches Salz ab, während $\frac{1}{3}$ als neutrales salpetersaures Bleioxydul in der Auflösung zurückbleiben. Wenn die Flüssigkeit einen gewissen Grad von Concentration erreicht hat, entliehet darin bei einer Temperatur, welche dem Siedepunkte nahe kömmt, ein Aufbrausen, wobei sich Salpetergas entbindet, und basisches und überbasisches salpetersaures Bleioxydul gebildet werden.

Das neutrale salpetrigsaure Bleioxydul kann sich also auf zweierlei Weise zersetzen, *Entweder* die Säure oxygenirt sich auf Kosten der Luft stärker, und es entsteht eine Mischung von $\frac{2}{3}$ basischem und $\frac{1}{3}$ neutralem salpetersauren Bleioxydul; *oder* es entbindet sich in der Hitze die Hälfte des Ammoniums der Säure mit so viel Sauerstoff, als nöthig ist, um Salpetergas zu bilden, und der zu-

rückbleibende Sauerstoff verwandelt die andere Hälfte des Ammoniums in Salpetersäure, wobei $\frac{4}{10}$ des Gewichts der salpetrigen Säure als Salpetergas entweichen, während $\frac{6}{10}$ als Salpetersäure zurückgehalten werden, und eine Mischung aus $\frac{7}{8}$ basischem und $\frac{1}{8}$ überbasischem salpeterlaurem Bleioxydul bilden. Die Flüssigkeit bleibt, so lange sie kochend ist, ziemlich ungetrüb; nach dem Erkalten setzen sich aber die basischen Salze daraus ab. Das Nemliche geschieht auch, wenn man die Auflösung mit Wasser verdünnt. Die Verwandlung der salpetrigen Säure in Salpetersäure, durch eine veränderte Vertheilung des Sauerstoffs an verschiedenen Portionen des Radicals, ist dieser Säure mit den übrigen unvollkommenen Säuren gemein.

4. *Andere salpetrigsaure Salze.*

Ich habe versucht mittelst des salpetriglauren Bleioxyduls andere salpetrigsaure Salze zu bereiten, indem ich schwefelsaure Salze mit demselben vermischte, habe bis jetzt aber wenig mehr als die Ueberzeugung von der Möglichkeit sie darzustellen, erhalten. Wenn ich so z. B. schwefelsaures *Kupferoxyd* mit salpetriglaurem Bleioxydul vermischte, erhielt ich eine grasgrüne Auflösung, welche an der Luft nach und nach basisches salpeterlaures Kupferoxyd absetzte, und endlich nach einigen Wochen wiederum blau wurde. Dasselbe erfolgte noch geschwinder in der Wärme. Ich versuchte dieses Salz aus salpeterlaurem Kupferoxyd durch

Digestion über Kupfer zu bereiten, es wollte mir aber nicht gelingen ein salpetrigsaures Salz zu erhalten, wahrscheinlich weil die salpetrige Säure mit dem Kupferoxyd kein solches basisches Salz als mit dem Bleioxydul giebt.

Salpetrigsaures Ammoniak auf die nemliche Weise, wie das salpetrigsaure Kupferoxyd bereitet, ist ein farbenloses Salz, welches bei einer nicht sehr erhöhten Temperatur sich zersetzt. Bei 40° bis 50° fährt die Auflösung immer fort Gasbläschen zu entbinden, welche reines Stickgas sind; bis zum Kochen erhitzt, schäumt es stark, und die Gasentbindung wird häufiger, und so lange die Auflösung nicht zu sehr concentrirt ist, wird nichts als Stickgas erzeugt, wobei die Auflösung ihre Neutralität behält. Ich versuchte das Salz in trockener Gestalt darzustellen, indem ich diese Auflösung in flachen Glasschalen in einem trockenen Luftzuge stehen liess, und erhielt eine undeutlich krySTALLisirte Salzmasse, welche salpetersaurem Ammoniak gleich war. In einer kleinen Retorte geschmolzen, gab sie sehr viel Gas und eine Menge mit Ammoniak sehr stark beladenes Wasser. Das erhaltene Gas wurde durch Sauerstoffgas nicht geröthet, und hatte alle Eigenschaften des oxydirten Stickgas.

Diese Erscheinungen sind leicht zu erklären. Die salpetrige Säure neutralisirt eine Menge Basis, welche $\frac{1}{2}$ so viel Sauerstoff als die Säure enthält. Der Sauerstoff der Säure (der des Stickstoffs nicht darin eingerechnet) ist dann genau hinlänglich al-

len durch höhere Oxydirung des Ammoniaks hervorzubringenden Wasserstoff in Wasser zu verwandeln, wobei der Stickstoff der Säure und der des Ammoniaks in Gasform zugleich entbunden werden. Das salpetrigsaure Ammoniak zersetzt sich also, wenn es nicht eine zu concentrirte Auflösung darstellt, in Wasser und Stickgas, und vielleicht giebt dieses Salz die wohlfeilste und sicherste Methode an die Hand, um sich dieses Gas in reinem Zustande zu verschaffen. Die Säure und das Alkali geben gleiche Mengen Stickstoff her; das Alkali enthält aber $1\frac{1}{2}$ Mal so viel Ammonium als die Säure. Wenn das trockene Salz erhitzt wird, und dabei, wie wir gesehen haben, ganz andere Zerlegungsprodukte hervorbringt, so lassen sich diese auf folgende Weise erklären: Das salpetrigsaure Ammoniak zerlegt sich auf der einen Seite wie das salpetrigsaure Bleioxydul in Salpetergas, salpetersaures Ammoniak und freies Ammoniak (weil das Alkali kein basisches Salz darstellen kann), und auf der andern Seite fährt ein anderer Theil des Alkali fort, sich in Wasser und in Stickgas zu zerlegen; und da das Salpetergas und das Stickgas im Entstehen einander berühren, so bilden sie oxydirtes Stickgas, und die Produkte dieser doppelten Zerlegung werden oxydirtes Stickgas, Wasser, freies Ammoniak, und salpetersaures Ammoniak, welches, indem es sich ferner zersetzt, die Menge des oxydirten Stickgases und des Wassers vermehrt.

* • *

Ich glaube, daß durch diese Versuche *erstens* die Lehre von der *Zusammensetzung der Salpetersäure* mehr ins Klare gesetzt wird, und *zweitens* glaube ich durch sie dargethan zu haben, daß die *salpetrige Säure* eine selbstständige, eigene Salze mit den Basen hervorbringende Säure ist, welche eine Menge Basis neutralisirt, deren Sauerstoff $\frac{1}{4}$ von dem der Säure beträgt. Einige neuere Chemiker hatten in dieser Säure eine Verbindung von Salpetersäure mit Salpetergas sehen wollen, welche durch Sättigung mit Basen zerlegt werde. Diese Meinung war aber auf Versuche gestützt, welche das wohl nicht bewiesen, was sie beweisen sollten.

Die Kenntniß der salpetrigen Säure ist zur Erklärung einiger Erscheinungen, welche die Salpetersäure zeigt, unentbehrlich. Es ist z. B. bekannt, daß verdünnte Salpetersäure, aus concentrirter farbelloser Säure gebildet, für mehrere Metalle ein weit schlechteres Auflösungsmittel ist, als die durch Verdünnung von rauchendem Salpetergeist erhaltene Säure. Wäre die rauchende Salpetersäure nichts als eine Auflösung von Salpetergas in Salpetersäure, so würde sich nicht begreifen lassen, wie das Salpetergas hier so wirksam seyn könnte, da es von den aufzulösenden Körpern nicht zerlegt wird. Wenn wir dagegen wissen, daß salpetrige Säure eine Säure eigner Art ist, welche sich leichter als die Salpetersäure zerlegen läßt, so hat die größere Wirksamkeit der aus der rauchenden durch Verdünnung gebildeten Säure für uns nichts Räthselhaftes.