ARCHIV DER PHARMACIE.

CXXXVI. Bandes drittes Heft.

Erste Abtheilung.

I. Physik, Chemie und praktische Pharmacie.

Ueber die Aequivalente der Elemente;

von

Professor Dr. Hermann Ludwig in Jena.

Der Jahresbericht über die Fortschritte der reinen pharmaceutischen und technischen Chemie, Physik, Mineralogie und Geologie, herausgegeben von Justus Liebig und Hermann Kopp, für 1854, erstes Heft, ausgegeben am 30. Juni 1855, enthält folgende Elementar-Aequivalente:

Aluminium	13,7	Iridium	99
Antimon	129	Kalium	39,2
Arsen	75	Kobalt	29,5
Baryum	68,5	Kohlenstoff	6
Beryllium (wenn BeO = Beryllerde)	4,7	Kupfer	31,7
Blei	103,7	Lanthan	47
Bor	10,9	Lithium	6,5
Brom	80	Magnium	12,
Cadmium	56	Mangan	27,6
Calcium	20	Molybdän	46
Cerium	47	Natrium	23
Chlor	35,5	Nickel	29,6
Chrom	26,7	Osmium	99,6
Didym	48	Palladium	53,3
Eisen	28	Phosphor	31
Fluor	19	Platin	98,7
Gold	197	Quecksilber	100
Jod	127,1	Rhodium	52,2
		Ruthenium	52,2

Sauerstoff	8	Uran	60
Schwefel	16	Vanad	68,6
Selen	39,5	Wasserstoff.....	1
Silber	108,1	Wismuth.....	208
Silicium (wenn Kiesel- erde = SiO_3).....	21,3	Wolfram	92
Stickstoff.....	14	Zink.....	32,6
Strontium	43,8	Zinn.....	58
Tantal.....	184	Zirconium (wenn Zir- konerde = ZrO)....	22,4
Tellur	64,2	Die Aequivalente von Er- bium, Niobium, Norium, Terbium und Yttrium sind noch zu ermitteln.	
Thorium (wenn Thor- erde = ThO)	59,6		
Titan	25		

Vorträge über Stöchiometrie, welche ich im Winter 1853/54 an hiesiger Hochschule gehalten habe, führten mich zu einer genaueren Revision des vorhandenen Materials, zur Nachrechnung der von den verschiedenen Chemikern seit Berzelius veröffentlichten analytischen Zahlenresultate. Das Ergebniss dieser Berechnungen theile ich im Nachstehenden mit.

Als Regel zur Bestimmung und Prüfung der Aequivalente der Elemente stellt Dumas auf: Analysen oder Synthesen in einem grossen Maasstabe, mit sehr einfachen Reactionen zwischen sehr reinen Körpern auszuführen.

Aequivalente des Wasserstoffs und Sauerstoffs.

1) Berzelius und Dulong fanden im Februar 1819 in Berthollets Laboratorium zu Arcueil in 100 Th. Wasser 11,1 Gewichtstheile Wasserstoff und 88,9 Gewichtstheile Sauerstoff. Setzt man willkürlich $\text{O} = 100$, so wird $\text{H} = 12,48$ (wenn Wasser = HO). Setzt man willkürlich $\text{H} = 1$, so ist $\text{O} = 8,00901$.

Aus dem spec. Gewicht des Wasserstoffgases und Sauerstoffgases, von Berzelius und Dulong 1819 ermittelt, berechnet sich für $\text{H} = 1$ $\text{O} = 8,01308$.

Aus Dumas und Boussingaults Bestimmung der spec. Gewichte von H und O (1842) folgt $\text{O} = 7,9776$, wenn $\text{H} = 1$ gesetzt wird.

Dumas (*Compt. rend. No. 15, 11. April 1842*) fand als Mittel von 19 Versuchen, in denen er bei jedem einzelnen Versuche 15 bis 86 Grm. Wasser durch Verbrennung von Wasserstoffgas darstellte, dass 100 Gewichtstheile Sauerstoffgas sich mit 12,515 Gewichtstheilen Wasserstoffgas zu 112,515 Gewichtstheilen Wasser verbinden, also 1 Gewichtstheil Wasserstoff mit 7,9904 Gewichtstheilen Sauerstoff. Dumas glaubt deshalb als das wahre Aequivalent des Wasserstoffs $H = 1$ und des Sauerstoffs $O = 8$ annehmen zu dürfen.

Erdmann und Marchand (*Journ. für prakt. Chem. 3. Sept. 1842.*) fanden als Mittel von 8 Versuchen, dass 100 Gew. Th. Sauerstoffgas sich mit 12,520 Gew. Th. Wasserstoffgas zu 112,520 Gew. Th. Wasser verbinden. Für $H = 1$ wird also $O = 7,9872$.

Regnault fand 1847 das absolute Gewicht eines Liters Wasserstoffgas $= 0,089578$, das eines Liters Sauerstoffgas 1,429802 und das eines Liters atmosphärischer Luft $= 1,293187$, bei $0^{\circ} C.$ und 760 Millimeter Druck. Daraus folgt, wenn $H = 1$ gesetzt wird, $O = 7,9807$.

Die Zahlen $H = 1$ und $O = 8$ für Wasserstoff und Sauerstoff sind sonach gerechtfertigt, wenn man bedenkt, dass die Versuche, selbst die genauesten, nur Annäherungen an die Wahrheit geben können. Nachdem diese beiden Grundzahlen festgestellt sind, mögen die übrigen Aequivalente ohne Umschweife folgen und zwar bei allen $H = 1$, $O = 8$ vorausgesetzt.

Aequivalente des Chlors, Kaliums und Silbers.

Sie sind aus der Zusammensetzung des chlorsauren Kalis, dem daraus durch Glühen gewonnenen Chlorkalium und aus dem durch Zersetzung des letzteren mit Silber-salzen entstandenen Chlorsilber ermittelt.

1) Berzelius' Bestimmungen ergaben $Cl = 35,412$, $K = 39,193$, $Ag = 108,131$.

2) Marignacs erste Bestimmung (*Berzelius Jahresb. 1844. p. 57*) gab: $Cl = 35,376$, $K = 39,196$, $Ag = 108,051$.

3) Marignacs zweite Bestimmung (*Berzelius Jahresb. 1845. p. 58*) gab: $\text{Cl} = 35,460$, $\text{K} = 39,112$ und $\text{Ag} = 107,977$.

4) Berzelius rechnete aus Marignacs zweiten Bestimmungen mit Ausschluss einiger, ihm weniger genau erscheinenden Zahlenresultate, folgende Aequivalente heraus: $\text{Cl} = 35,4624$, $\text{K} = 39,1080$ und $\text{Ag} = 107,9712$.

5) Pelouze fand das Aequivalent des Chlorkaliums $= 74,594$. Zieht man davon das Aequivalent des Chlors $\text{Cl} = 35,4624$ ab, so bleibt $\text{K} = 39,1316$.

6) Levol fand $\text{KCl} = 74,6072$; daraus folgt $\text{K} = 39,1448$.

7) Aus essigsauerm Silberoxyd, mit Annahme von $\text{H} = 1$, $\text{C} = 6$ und $\text{O} = 8$ fand Marignac $\text{Ag} = 107,967$.

8) Aus essigsauerm Silberoxyd und oxalsauerm Silberoxyd fand Maumené unter denselben Voraussetzungen $\text{Ag} = 108,026$.

Man sieht, dass die Aequivalentzahl für das Chlor bei jeder folgenden Bestimmung, die man alle Ursache hat für die genauere zu halten, grösser wird. Marignacs erste Bestimmung giebt $\text{Cl} = 35,376$, dessen zweite Bestimmung $\text{Cl} = 35,460$, nach Berzelius früherer eigener Bestimmung $\text{Cl} = 35,412$, nach Berzelius Correction von Marignacs zweiter Bestimmung $\text{Cl} = 35,4624$. Wir können deshalb unbedenklich mit Liebig und Kopp für das Aequivalent des Chlors $\text{Cl} = 35,5$ setzen. Aber daraus folgt als Nothwendigkeit ein etwas kleineres Aequivalent für Kalium und für Silber. Rücken wir von 35,4 auf 35,5 für Chlor hinauf, so müssen wir für Kalium von 39,1 auf 39,0 und für Silber von 108,1 auf 108,0 herunterrücken, zumal die übrigen Zahlen auch für $\text{Ag} = 108$ sprechen.

Wir setzen also $\text{H} = 1$, $\text{O} = 8$, $\text{Cl} = 35,5$, $\text{K} = 39$ und $\text{Ag} = 108$. Diese weniger genau bestimmten Aequivalente liegen nun den Bestimmungen folgender weiterer Elementaräquivalente zum Grunde: den Aequivalenten des Natriums, Baryums, Strontiums, Siliciums, Stickstoffs, Phos-

phors, Arsens, Jods, Broms nach Marignac, Levol und Pelouze.

Aequivalent des Broms.

Aeltere ungenaue Bestimmungen: $\text{Br} = 75,432$ (Balar-
lard) $\text{Br} = 75,28$ (Liebig); $\text{Br} = 78,34$ (Berzelius).

Marignacs neuere genauere Bestimmung $\text{Br} = 79,923$
— $79,93$ (wenn $\text{K} = 39$) oder $\text{Br} = 79,99$ (wenn $\text{Ag} = 108$).

Deshalb setzt man in runder Zahl $\text{Br} = 80$.

Aequivalent des Jods.

Berzelius fand $\text{J} = 126,43$. Marignac, der mit
chlor- und bromfreiem Jod arbeitete, fand $\text{J} = 126,93$ bis
 $126,89$.

Die runde Zahl für $\text{J} = 127$ (und nicht wie Liebig
und Kopp angeben $127,1$).

Aequivalente des Schwefels, Bleis und Quecksilbers.

Zur Ermittlung des Aequivalentes des Schwefels
dienten sowohl das schwefelsaure Bleioxyd, als auch das
schwefelsaure Silberoxyd, endlich der Zinnober. a. Blei.
Bleioxyd durch Wasserstoffgas reducirt. Berzelius fand
 $\text{Pb} = 103,56$, später $\text{Pb} = 103,54$. Demnach ist Liebig-
Kopps Angabe von $\text{Pb} = 103,7$ zu corrigiren. Will man
abrunden, so schreibe man $\text{Pb} = 103,5$.

b. Quecksilber. Das Aequivalent dieses Metalls
wurde von Sefström, so wie von Erdmann und Mar-
chand durch Erhitzen des rothen Quecksilberoxyds aus
dem erhaltenen Quecksilber, von E. Millon und L. Svan-
berg durch Zerlegung des Quecksilberchlorids mittelst
Aetzkalk ermittelt. So wurden gefunden

$\text{Hg} = 101,10$ (Sefström; Berzelius Jahresb. 1845, p. 36.)

$\text{Hg} = 100,103$ (Erdmann und Marchand; Journ. f. prakt.
Chem. XXXI, p. 392.)

$\text{Hg} = 100,224$ (E. Millon, Ann. d. chem. et d. phys. Novembre
et Decembre 1846.)

$\text{Hg} = 99,968$ (L. Svanberg; Journ. f. prakt. Chem. 30. Dec.
1848.)

Man kann nach dem Vorgange von Erdmann und Marchand $Hg = 100$ setzen.

c. Schwefel.

$S = 16,031$ (Berzelius ältere Bestimmung.)

$S = 16,08$ (Berzelius spätere Bestimmung.)

$S = 16,033$ (Erdmann und Marchand; *Journ. für prakt. Chem.* XXXI, p. 392.)

$S = 15,970$ bis $16,043$, im Mittel $= 16$ (H. Struve; *Ann. der Chem. u. Pharm.* LXXX, 203.)

Man kann mit Erdmann und Marchand, so wie mit Struve $S = 16$ setzen.

Auf dem Aequivalent des Schwefels und der Schwefelsäure beruhen die Aequivalente des Calciums, Magniums, Thoriums, Zirconiums, Tantals, Arsens und Fluors nach Berzelius Ermittlung.

Aequivalent des Selens

nach Berzelius $Se = 39,664$; nach Sacc $= 39,276$; nach Erdmann und Marchand (*Journ. für prakt. Chem.* 55. Bd. pag. 202—203. Febr. 1852.) $Se = 39,406$ (wenn $Hg = 100$).

Da Erdmann und Marchand $Hg = 100,103$ fanden, aber gleich 100 setzten, so muss nothwendig Se von 39,406 auf 39,509 oder rund $= 39,5$ gesetzt werden.

Aequivalent des Fluors und Calciums.

a. Calcium. 1) Berzelius fand durch Fällung des wasserfreien Chlorcalciums mit salpetersaurem Silberoxyd unter Annahme von $Cl = 35,5$ $Ca = 20,2335$.

2) Derselbe fand durch Umwandlung des reinen Kalks in schwefelsauren Kalk unter Annahme von $O = 8$ und $S = 16$ das Aequivalent des $Ca = 20,119$.

3) Marignac erhielt nach Berzelius erster Methode $Ca = 20,104$.

4) Dumas durch Glühen des isländischen Doppelspaths $Ca = 20,091$ (wobei $C = 6$ gesetzt wurde).

5) Erdmann und Marchand fanden auf demselben Wege $Ca = 20,0128$. Sie setzen mit Dumas $Ca = 20$.

b. Fluor. Durch Umwandlung des Fluorcalciums in schwefelsauren Kalk bestimmt (unter Annahme von $O=8$, $S=16$ und $Ca=20$).

- 1) Berzelius fand $F=18,857$.
- 2) H. Davy erhielt $F=19,0355$.
- 3) Louyet fand bei Anwendung von reinem natürlichen Flussspath $F=19,00$, bei Anwendung künstlichen Fluorcalciums $F=19,043$. Er setzt daher $F=19$.

Aequivalent des Kohlenstoff's.

a. Ermittlung desselben aus dem spec. Gewichte des Sauerstoffgases und Kohlensäuregases.

- 1) Biot und Arago $C=6,0316$.
- 2) Berzelius und Dulong $C=6,1223$.

b. Aus dem spec. Gewicht des Sauerstoffgases, Kohlenoxydgases und Kohlensäuregases, von Baron v. Wrede:

- 1) $C=6,0105$ (aus dem spec. Gewicht des O und der CO^2).
- 2) $C=6,011$ (aus dem spec. Gew. des O und CO).
- 3) $C=6,011$ (aus dem spec. Gew. des CO und der CO^2).

Das Mittel dieser drei Bestimmungen $C=6,0108$.

c. Durch Analyse des essigsauren, weinsauren, traubensauren und äpfelsauren Silberoxyds fanden Liebig und Redtenbacher $C=6,06832$.

d. Aus der Analyse des Naphthalins berechnet Mitscherlich $C=6,008$.

e. Ermittlung von C durch Verbrennung von Diamant, natürlichem und künstlichem Graphit.

I. Dumas und Stass fanden

- 1) bei Verbrennung von Diamanten $C=6,001$,
- 2) bei Verbrennung von natürl. Graphit $C=5,982$.
- 3) bei Verbrennung von künstl. Graphit $C=6,0006$.

Das Mittel aller Versuche (14 Verbrennungen) war $C=5,9945$.

Dumas und Stass setzen $C=6$.

II. Erdmann und Marchand fanden bei Verbrennungen von Diamanten, natürlichem und künstlichem Graphit im Mittel $C = 6,00435$; sie setzen ebenfalls $C = 6$.

f. Nach Stass neuesten Bestimmungen des Kohlenstoffäquivalents durch Verbrennung von Kohlenoxydgas mittelst Kupferoxyd ist das Aequivalent des Kohlenstoffs C nicht höher als 6,005 und nicht niedriger als 6,000.

Nach allen diesen neueren Untersuchungen kann $C = 6$ festgestellt betrachtet werden.

Aequivalent des Stickstoffs.

a. Ermittlung aus dem spec. Gew. des Sauerstoffgases und Stickgases:

$N = 14,163$ (Berzelius und Dulong),

$N = 14,057$ (Regnault).

b. Ermittlung von N aus der Analyse salpetersaurer Salze und von Ammoniakverbindungen.

1) Berzelius fand durch Analyse des salpetersauren Bleioxyds $N = 14,150$ (wobei $Pb = 103,5$ gesetzt wird).

2) Marignac fand durch Analyse des salpetersauren Silberoxyds $N = 14,02$ und $N = 14,076$.

3) Derselbe fand durch Fällung von Chlorammonium mit salpetersaurem Silberoxyd $N = 13,984$.

Nach Marignac kann man also $N = 14$ annehmen.

Aequivalent des Phosphors.

$P = 31,345$ (Berzelius).

$P = 31,98$ (Pelouze); wofür man eine Zeitlang $P = 32$ setzte.

$P = 31,0278$ (Schrötter); wofür man gegenwärtig $P = 31$ setzt.

Jacquelains Zahl $P = 29,8$ verdient, wie Schrötter gezeigt, kein Zutrauen.

Aequivalent des Bors und Natriums.

Zur Ermittlung des Boräquivalents diene der Borax $NaO, 2BO^3 + 10HO$ unter Zugrundelegung der Aequivalente des Wasserstoffs, Sauerstoffs und des Natriums.

A. Natrium.

1) Berzelius bestimmte es durch Fällung von Chlornatrium durch salpetersaures Silberoxyd zu $\text{Na} = 23,166$ (wobei $\text{Cl} = 35,5$ und $\text{Ag} = 108$).

2) Pelouze auf gleiche Weise $\text{Na} = 22,973$.

Man pflegt in runder Summe $\text{Na} = 23$ zu setzen.

B. Bor.

Nach Berzelius höchst scharfsinniger Ermittlung (*Lehrb. der Chem.* 5. Aufl. 3. Bd. p. 1199) ist $\text{B} = 11,0413$ (wenn $\text{H} = 1$, $\text{O} = 8$ und $\text{Na} = 23$ gesetzt werden).

Laurents unvollkommene Bestimmung ergiebt $\text{B} = 10,89$. Wir setzen B in runder Zahl $\text{B} = 11$.

Aequivalent des Baryums.

1) Nach Berzelius durch Fällung des Chlorbaryums durch Silberlösung bestimmt $\text{Ba} = 68,388$ ($\text{H} = 1$, $\text{Ag} = 108$, $\text{Cl} = 35,5$).

2) Pelouze bestimmte auf gleiche Weise $\text{Ba} = 68,672$.

3) Marignac auf gleiche Weise bei einer ersten Versuchsreihe $\text{Ba} = 68,574$, bei einer zweiten $\text{Ba} = 68,561$.

Man wird sich nicht weit von der Wahrheit entfernen, wenn man mit Liebig und Kopp $\text{Ba} = 68,5$ setzt.

Das Baryumäquivalent diente bei Ermittlung der Aequivalente des Siliciums (Berzelius), so wie der Aequivalente des Cers, Didyms und Lanthans von Marignac.

Aequivalent des Lithiums.

Durch Umwandlung des kohlensauren Lithions in schwefelsaures Lithion und Fällung desselben durch Chlorbaryum fand Berzelius $\text{Li} = 6,536$ (wenn $\text{O} = 8$, $\text{C} = 6$, $\text{S} = 16$, $\text{Cl} = 35,5$ und $68,5$). In runder Zahl pflegt man $\text{Li} = 6,5$ zu setzen.

Aequivalent des Strontiums.

Chlorstrontium durch Silbersalpeter gefällt.

1) Stromeyer fand $\text{Sr} = 43,672$ (wenn $\text{Cl} = 35,5$ und $\text{Ag} = 108$).

2) Pelouze fand unter denselben Voraussetzungen $\text{Sr} = 43,855$.

Das Mittel von 43,672 und 43,855 ist 43,7635, wofür man in runder Summe $Sr = 43\frac{3}{4} = 43,75$ setzen darf, (welche Zahl der von Pelouze näher ist als die von Liebig und Kopp gewählten 43,8).

Aequivalent des Magniums.

Das Aequivalent des Magniums ist von Henry und Wollaston, Berzelius, Gay-Lussac, Scheerer, Svanberg und Nordenfeldt, von Bahr und zuletzt von R. F. Marchand und Scheerer bestimmt worden. Aus den zahlreichen Versuchen der beiden zuletzt genannten Chemiker mit natürlicher kohlensaurer Talkerde ergibt sich das Aequivalent des Magniums $Mg = 12,035$ (wenn $O = 8$ und $C = 6$ gesetzt wird), wofür Marchand und Scheerer in runder Summe $Mg = 12$ setzen. Wegen der früheren Aequivalentbestimmungen der übrigen Chemiker möge man vergleichen Journ. für prakt. Chemie 50. Bd. S. 385 — 411. 1850.)

Aequivalent des Siliciums.

1) Aus der Menge von Kieselerde, welche Berzelius beim Verbrennen des Siliciums erhielt, berechnet man unter Annahme von Kieselerde $= SiO$ und $O = 8$ $Si = 7,407$.

2) Aus der von Berzelius vorgenommenen Zersetzung des Fluorsiliciumbaryums BaF , $2 SiF$ durch concentrirte Schwefelsäure und unter Annahme von $Ba = 68,5$ und $F = 19$ berechnet man $Si = 7,487$.

3) Aus Pelouze's Analyse des Chlorsiliciums durch salpetersaures Silberoxyd folgt unter Annahme von $Cl = 35,5$ und $Ag = 108$ das Aequivalent des Siliciums $Si = 7,103$ (wenn Kieselerde $= SiO$), oder $Si = 14,206$ (wenn Kieselerde $= SiO^2$) oder $Si = 21,309$ (wenn Kieselerde $= SiO^3$).

4) Nach meinen Berechnungen des Siliciumäquivalents aus genauen Analysen reiner kieselsaurer Salze ergibt sich $Si = 7$ (wenn Kieselerde $= SiO$) oder $Si = 14$ (wenn

Kieselerde = SiO^2) oder endlich $\text{Si} = 21$ (wenn Kieselerde = SiO^3 angenommen wird).

‘ Z. B. Heinrich Rose fand im Analcim von Fassa, dessen Formel = $\text{NaO}, \text{Al}^2 \text{O}^3 + 8 \text{SiO}, 2 \text{HO}$ ist

13,53	Proc. Natron	} siehe L. Gmelins Handb. der Chemie. 4. Aufl. 2. Bd. pag. 412.
22,99	" Thonerde	
55,12	" Kieselerde	
8,27	" Wasser	
<hr/>		
99,91.		

Aus der Proportion $8,27 : 55,12 = 2 \text{HO} : 8 \text{SiO}$ folgt

$$8 \text{SiO} = \frac{55,12 \cdot 18}{8,27} = 119,97,$$

$$\text{also SiO} = \frac{119,97}{8} = 14,99625$$

und $\text{Si} = 14,99625 - 8 = 6,99625 = 7$ in runder Summe.

Auf ähnliche Weise berechnet erhält man:

$\text{Si} = 7,010$, aus dem von Hermann analysirten krystallisirten wasserhaltigen kiesel-sauren Natron;

$\text{Si} = 7,025$, aus dem von Awdejew analysirten Analcim von Brevig;

$\text{Si} = 7,028$, aus dem von Stromeyer analysirten Tafelspath;

$\text{Si} = 7,051$, aus dem von Fritzsche analysirten krystallisirten kiesel-sauren Natron.

Bis auf Weiteres nehmen wir $\text{Si} = 7$ ($\text{SiO} = \text{Kiesel-erde} = 7 + 8 = 15$) als das Aequivalent des Siliciums an; also $\text{Si} = 21$ (wenn Kieselerde = SiO^3).

Aequivalent des Alumiums.

Berzelius bestimmte durch Glühen der wasserfreien Thonerde das Aequivalent des Alumiums. Es ist $\text{Al} = 13,752$ (wenn $\text{Al}^2 \text{O}^3 = \text{Thonerde}$ und $\text{S} = 16$).

Dafür setzt man in runder Summe $\text{Al} = 13,75$ d. h. $13\frac{3}{4}$ und nicht, wie Liebig und Kopp thun, $13,7$ d. h. $13\frac{7}{10}$.

Aequivalent des Berylliums.

Chlorberyllium und schwefelsaure Beryllerde von Awdejew analysirt, ergaben als Aequivalent des Berylliums $\text{Be} = 4,6466$ (wenn Beryllerde = BeO angenommen wird); hingegen $\text{Be} = 6,970$ (wenn Beryllerde = $\text{Be}^2 \text{O}^3$ gesetzt wird.) Abgekürzt ist deshalb im ersteren Falle $\text{Be} = 4,65$ und im zweiten Falle $\text{Be} = 7$.

Aequivalent des Zirconiums.

Aus Berzelius Analyse der Zirkonerde ergibt sich $\text{Zr} = 22,7$ (wenn Zirkonerde $= \text{ZrO}$) und $\text{Zr} = 34,056$ (wenn $\text{Zr}^2 \text{O}^3 = \text{Zirkonerde}$).

Aequivalent des Thoriums.

Aus Berzelius Analysen der schwefelsauren Thorerde und des schwefelsauren Thorerdekalis berechnet man $\text{Th} = 59,475$ (wenn Thorerde $= \text{ThO}$). Dafür setzt man in runder Zahl 59,5 und nicht wie Liebig und Kopp es thun 59,6.

Die Aequivalente des Niobiums, Noriums, Yttriums, Erbiums und Terbiiums sind erst noch zu ermitteln.

Aequivalente des Cers, Didyms und Lanthans.

Marignac bestimmte:

$\text{Ce} = 47,264$, wofür man in runder Summe $47\frac{1}{4} = 47,25$ setzen darf,

$\text{La} = 47,04$, wofür rund 47 gesetzt wird,

$\text{Di} = 49,60$, wofür man 49,5 setzen kann, wenn man nun einmal gern abrunden will.

Aequivalent des Tantals.

Nach Berzelius Untersuchung (Umwandlung des Schwefeltantals TaS^3 in Tantalsäure TaO^3) berechnet sich $\text{Ta} = 182,19$, wofür man in runder Zahl $\text{Ta} = 182$ setzen darf.

In Liebig-Kopps Jahresbericht für 1852 und 1854 ist Tantal $= 184$ gesetzt, was hiernach zu verändern wäre. Da nach H. Rose's Untersuchungen die Tantalsäure mit der Säure des Niobiums verunreinigt vorkommt, so verdient das Aequivalent des Tantals einer Revision unterworfen zu werden.

Aequivalent des Titans.

1) Nach H. Rose's Zerlegung des Titanchlorids TiCl^2 durch salpetersaures Silberoxyd ist $\text{Ti} = 24,160$ (fünf Versuche) oder mit Ausschliessung des ersten Versuchs,

der ein zu stark von den übrigen abweichendes Resultat gegeben, $Ti = 24,088$ (wenn $Cl = 35,5$ und $Ag = 108$).

2) Nach H. Rose's Umwandlungen des Titanchlorids $Ti Cl_2$ in Titansäure $Ti O_2$ (5 Versuche) ist $Ti = 25,378$.

3) Mosander fand $Ti = 23,665$.

4) Isidor Pierre durch Zerlegung des $Ti Cl_2$ durch Silberlösung, $Ti = 25,2$. Man pflegt der Zahl 25 für Ti den Vorzug zu geben, obgleich eben so viele Versuche für die Zahl 24 sprechen, wenn man runde Zahlen liebt.

Aequivalent des Urans.

$U = 64,3656$ (Berzelius)

$U = 63,83$ (Arfredson)

$U = 64,7$ (Marchand).

Peligots Bestimmung:

erste Versuchsreihe $U = 60,187$;

zweite „ $U = 59,92 - 60,08 - 60,16$,

dritte „ $U = 60,24375$.

Peligot nimmt als Aequivalent des Urans $U = 60$ an. Aus Ebelmens Untersuchungen berechnet man $U = 61,315$ (und nicht 59,43).

Wertheims Analysen gaben $U = 59,241$.

Rammelsberg fand $U = 63,16$ (früher); spätere Analysen gaben so verschiedene Zahlen ($U = 46,432$ bis 58,896), dass daraus nichts Sicheres hervorgeht.

Peligots Aequivalent $U = 60$ hat zwar die meiste Wahrscheinlichkeit für sich, doch bedarf die Sache neuerer Untersuchungen, für welche Berzelius die uransaure Talkerde vorschlägt.

Aequivalent des Molybdäns.

Berzelius Bestimmung (1818) aus dem molybdänsauren Bleioxyd lieferte $Mo = 47,688$.

Svanberg und Struve (1848) bestimmten durch Umwandlung des künstlichen Schwefelmolybdäns $Mo S_2$ in Molybdänsäure $Mo O_3$ das Aequivalent des Molybdäns $Mo = 46,032$. Bei Anwendung des natürlichen $Mo S_2$ fanden sie $Mo = 46,894$, welche Zahl sie für weniger

sicher halten, als die vorige, wegen der Verunreinigung des natürlichen Schwefelmolybdäns. Bei einer dritten Versuchsreihe, Austreibung der CO_2 aus KO, CO_2 durch MoO_3 wurde $\text{Mo} = 45,959$ gefunden und bei einer vierten Versuchsreihe, Analyse des $\text{KO}, 3\text{MoO}_3$ ergab sich $\text{Mo} = 46,66$. Svanberg und Struve halten nur das Resultat ihrer ersten Versuchsreihe für das gelungenste und schreiben $\text{Mo} = 46$, d. h. halb so gross als das des Wolframmetalls $\text{Wo} = 92$, dessen Dichtigkeit ebenfalls doppelt so gross als die des Molybdäns; es ist nämlich das spec. Gewicht des $\text{Mo} = 8,62$ und das des $\text{Wo} = 17,4$.

Aequivalent des Wolframs (Scheels).

Nach Berzelius $\text{W} = 94,6675$ (unter Berücksichtigung der Correctionen Otto's und des Kaplan Rückers.)

Nach R. Schneider $\text{W} = 92,0041$ (*Journ. f. prakt. Chemie. Juni 1850*); wofür derselbe in runder Summe $\text{W} = 92$ setzt.

Nach J. B. v. Borch $\text{W} = 91,9080$ (*Journ. f. prakt. Chem. Dec. 1851*).

Man setzt seit Schneiders Bestimmung $\text{W} = 92$ ($= 2\text{Mo}$).

Aequivalent des Vanadins.

Nach Berzelius Zahlenangaben berechnet sich $\text{Va} = 68,456$, wofür in runder Summe $\text{Va} = 68,5$ gesetzt werden darf.

Herr Kaplan Rücker aus Keilberg bei Aschaffenburg hat im Journ. für prakt. Chemie, 57. Band pag. 58, 1. Sept. 1852, eine Correction des von Berzelius bestimmten Aequivalents des Vanadins mitgetheilt, die jedoch selbst einer Correction bedarf. In Berzelius Lehrb. der Chemie 3. Aufl. 5. Bd. p. 114 heisst es: „Zur Bestimmung des Atomgewichts wurde geschmolzene Vanadinsäure durch Wasserstoffgas zu Suboxyd reducirt. Auf 100 Th. zurückgebliebenes Vanadinsuboxyd hatte die Vanadinsäure in vier Versuchen an Sauerstoff verloren 20,901, — 20,916 — 20,840 und 20,952 Theile. Die Mittelzahl ist 20,927.“

Allein in der 5. Auflage von Berzelius Lehrbuch der Chemie, 3. Bd. p. 1207 heisst es: „100 Th. Vanadinsäure verloren beim Glühen an Wasserstoffgas in vier Versuchen 20,901 — 20,916 — 20,840 und 20,952 Theile Sauerstoffgas. Die Mittelzahl ist 20,927⁴.

Diese Angabe der 5. Auflage ist fehlerhaft, wird aber vom Kaplan Rücker für die richtige gehalten. Derselbe nimmt nämlich $100 - 20,927 = 79,073$ Th. Vanadinsuboxyd und 20,927 Sauerstoff in 100 Th. Vanadinsäure an und rechnet so das Aequivalent $Va = 52,456$ ($H = 1$) heraus. Es ist aber die Angabe der 3. Auflage die richtige, nur muss daselbst ein Druckfehler verbessert werden, nämlich anstatt 20,840 muss es 20,940 heissen. Dann bestehen $100 + 20,927$ Theile Vanadinsäure aus 100 Vanadinsuboxyd und 20,927 Sauerstoff und es wird $Va = 68,456$ oder kurz $Va = 68,5$.

Aequivalent des Chroms.

$Cr = 27,97$, nach Berzelius älterer Bestimmung.

$Cr = 27,198$, nach dessen späterer Bestimmung.

$Cr = 26,0$ bis $26,8$ (Peligot).

$Cr = 26,2714$ (Berlin).

$Cr = 26,7391$ als Mittel von drei Versuchsreihen, zusammen aus 15 Versuchen bestehend (Moberg).

$Cr = 26,782$ als Mittel der zuverlässigsten Versuche der eben genannten Reihen (Moberg).

$Cr = 26,598$ (Jules Lefort).

$Cr = 26,758$ (R. Wildenstein).

Die Zahl $Cr = 26,75$ hat die grössere Wahrscheinlichkeit für sich.

Aequivalent des Mangans.

$Mn = 27,5655$ (wenn $H = 1$, $Cl = 35,5$ und $Ag = 108$). Berzelius fällte trocknes $Mn Cl$ durch AgO , NO^5).

Aequivalent des Eisens.

Berzelius bestimmte im Jahre 1809 das Aeq. des Eisens $Fe = 27,139$. Er sagt über diese Bestimmung: „Berzelius nahm damals so wenig als irgend ein anderer

Chemiker auf das im Eisen vorhandene Silicium Rücksicht und fand deshalb das Aequivalent des Eisens zu niedrig, indem die aus dem Silicium entstandene Kieselerde bei dem Eisenoxyd blieb, das Gewicht desselben und hiermit die Sauerstoffmenge vergrößert.

Magnus fand $\text{Fe} = 27,125$ (*Berzelius Jahresb.* 1845.)

Stromeyer fand $\text{Fe} = 27,801$.

Wackenroder veröffentlichte 1843 sechs Versuche (Reduction des reinen künstlich bereiteten Eisenoxyds durch Wasserstoffgas in der Rothgluth), die er zur Ermittlung des Eisenäquivalents angestellt hatte. Er fand 30,38 — 30,046 — 30,02 — 30,02 — 30,01 — 29,96 Proc. Sauerstoff in reinem Eisenoxyd. Mit Ausschluss des ersten, von den übrigen fünf zu sehr abweichenden Versuchs, liefern diese 5 Versuche im Mittel 30,0112 Proc. Sauerstoff. Daraus folgt das Aequivalent des Eisens $\text{Fe} = 27,9855$.

Svanberg und Norlin fanden später bei einer ersten Versuchsreihe $\text{Fe} = 27,937$ und bei einer zweiten $\text{Fe} = 28,0500$, welche letztere Zahl sie für die genauere halten.

Berzelius fand 1845—1846 $\text{Fe} = 28,0267$.

Erdmann und Marchand fanden schon 1844 Fe zwischen 27,944 und 28,056 schwanken.

E. Maumené (*Journ. für prakt. Chemie*, 51. Bd. p. 350. 1846) fand $\text{Fe} = 28,001$.

Das Aequivalent des Eisens kann also $\text{Fe} = 28$ gesetzt werden; es muss Wackenroder als derjenige genannt werden, welcher zuerst dieser Zahl am nächsten gekommen ist.

Aequivalent des Kobalts.

Nach Rothhoffs Analyse des CoCl durch AgO , NO^5 ergibt sich $\text{Co} = 29,5083$, wofür man $\text{Co} = 29,5$ zu setzen pflegt.

Aequivalent des Nickels.

Nach Rothhoffs Analyse des NiCl ergibt sich $\text{Ni} = 29,5627$.

Erdmann und Marchand reducirten sehr reines

Nickeloxydul durch Wasserstoffgas und erhielten Zahlenresultate, welche zu dem Aequivalent des Nickels $Ni = 29,3$, ja herunter auf $Ni = 29,1$ führten. Sie halten die Zahl $Ni = 29$ für wahrscheinliches Aequivalent des Nickels, überlassen es aber späteren genaueren Ermittlungen (diese Versuche haben sie 1845 angestellt, aber Erdmann veröffentlichte sie erst 1852).

Aequivalent des Zinks.

$Zn = 32,2582$ (Berzelius. — Gay-Lussac.)

$Zn = 31,108$ — $33,096$ (Jacquelain). Dass auf Jacquelains Angaben nichts zu geben ist, hat Schrötter beim Aequivalent des Phosphors gezeigt.

$Zn = 32,9728$ bis $33,0104$ (Favre).

$Zn = 32,5273$ (Axel Erdmann 1845).

Das Aequivalent des Zinks kann $Zn = 32,5$ gesetzt werden.

Aequivalent des Cadmiums.

Nach Stromeyer $Cd = 55,7416$, wofür in runder Zahl $Cd = 55\frac{3}{4} = 55,75$ gesetzt werden kann (aber nicht 56, wie es Liebig und Kopp thun).

Aequivalent des Zinns.

Berzelius Untersuchung giebt $Sn = 58,824$.

G. J. Mulder (*Journ. für prakt. Chemie*, 1. Oct. 1849) findet 58,05, wofür er in runder Summe $Sn = 58$ setzt. Eine andere Versuchsreihe, die er jedoch für nicht entschieden hält, ergab $Sn = 58,5024$.

Man pflegt jetzt nach Mulders Vorgang: $Sn = 58$ zu setzen.

Aequivalent des Arsens.

Nach Berzelius Untersuchungen berechnet sich $As = 74,918$. Nach Pelouze hingegen $As = 74,9976$.

Man setzt deshalb $As = 75$ (wenn arsenige Säure $= AsO^3$).

Aequivalent des Antimons.

Nach Berzelius Analyse $Sb = 129,0327$. Rund $Sb = 129$ (wenn Antimonoxyd $= SbO^3$).

Aequivalent des Tellurs.

Nach Berzelius Untersuchungen berechnet sich $\text{Te} = 64,142$ (wenn Tellursäure $= \text{TeO}^3$). Leopold Gmelin rundet diese Zahl zu $\text{Te} = 64$ ab, was hingehen mag, wenn einmal abgerundet werden soll; weniger einverstanden kann man sich mit Liebig-Kopp's Zahl $\text{Te} = 64,2$ erklären.

Aequivalent des Wismuths.

Lagerhjelm's Bestimmung giebt $\text{Bi} = 212,86$ (wenn Wismuthoxyd $= \text{BiO}^3$).

R. Schneider fand $\text{Bi} = 207,984$, wofür er in runder Zahl $\text{Bi} = 208$ setzt (*Jour. für prakt. Chemie, April 1851*).

Aequivalent des Kupfers.

Nach Berzelius Analysen berechnet, ist $\text{Cu} = 31,64872$.

Nach Gay-Lussac's Analyse, $\text{Cu} = 32,568$.

Nach Proust Analysen $\text{Cu} = 32,0$.

Nach Erdmann und Marchand's Untersuchungen ist $\text{Cu} = 31,7376$.

Bis auf Weiteres mag $\text{Cu} = 31,75$ angenommen werden; sicher ermittelt ist diese Zahl noch nicht, wie die Beobachtungen von Favre und Silbermann zeigen, nach denen Kupferoxyd bei starkem Glühen Sauerstoff verliert.

Aequivalent des Goldes.

Nach Berzelius älteren Zahlenresultaten berechnet, ist $\text{Au} = 196,4$ (wenn $\text{AuO}^3 = \text{Goldoxyd}$).

Nach Berzelius späteren Bestimmungen (1844) berechnet, ist $\text{Au} = 196,73$.

Levol's Untersuchung (*Journ. für prakt. Chem. Dec. 1850*) führt zu dem Aequivalent $\text{Au} = 196,13$ (wenn $\text{H} = 1$, $\text{O} = 8$, $\text{S} = 16$ und $\text{Ba} = 68,5$). Will man abrunden, so liegt die Zahl $\text{Au} = 196$ am nächsten.

Die von Liebig und Kopp acceptirte Zahl $\text{Au} = 197$ ist zu hoch; die nächste höhere kurze Zahl wäre $196\frac{3}{4}$, wenn man Berzelius Recht geben will. Auf dem gegenwärtigen Standpunct der Analyse darf es nicht mehr erlaubt sein, mehr als eine Vierteleinheit abzuschneiden oder zuzulegen, am wenigsten bei den Grundzahlen der Chemie.

Aequivalent des Osmiums.

Nach Berzelius Analysen ist $\text{Os} = 99,53$, wofür man kurz 99,5 setzen kann.

Aequivalent des Iridiums.

Nach Berzelius Analysen berechnet sich $\text{Ir} = 98,605$, wofür man allerhöchstens auf 98,5 abkürzen darf und nicht, wie Liebig und Kopp es thun, auf $\text{Ir} = 99$ erhöhen.

Aequivalent des Palladiums.

Nach Berzelius Analysen berechnet sich $\text{Pd} = 53,1425$.

Es bleibt bei dieser Zahl misslich, zu kürzen. Die nächste kleinere ganze Zahl ist 53, die nächste höhere mit einer Decimale ist 53,2 und nicht 53,3 wie in Liebig-Kopps Tabelle.

Aequivalent des Rutheniums.

Nach Claus Angaben (*Berzelius Jahresb. 1845–1846 und 1848*) berechnet sich $\text{Ru} = 51,701$. Diese Zahl ist jedoch noch sicherer festzustellen.

Aequivalent des Rhodiums.

Nach Berzelius Versuchen ist $\text{Rh} = 52,174$ bis 51,858. Im Mittel $\text{Rh} = 52,016$, wofür $\text{Rh} = 52$ gesetzt werden darf.

Aequivalent des Platins.

Nach Berzelius Analysen berechnet sich $\text{Pt} = 98,605$.

Nach Andrews (*Chem. Gaz. Oct. 1851*; daraus im *Journ. für prakt. Chem. 57. Bd. p. 377*) ist $\text{Pt} = 98,94$. Schenkt man Andrews Versuchen Zutrauen, so kann $\text{Pt} = 99$ gesetzt werden. Es bleibt dann aber die Frage übrig, ob dann nicht auch das bisher dem Platin gleich gesetzte Iridium-Aequivalent zu ändern sei.

Auf meine Rechnungen gestützt, deren gründliche Prüfung durch andere Fachgenossen mir nur sehr erwünscht sein kann (das Material zu dieser Prüfung ist ja in Berzelius Werken, so wie in den von mir citirten Schriften, der ganzen chemischen Welt zugänglich), stelle ich folgende Aequivalententafel der Elemente zusammen.

Aequivalente der Elemente.

Alumium = Al	13,75	Niobium = Nb }	?
(wenn Thonerde = Al^2O^3)		Norium = No }	
Antimon = Sb	129	Osmium = Os	99,5
(wenn Antimonoxyd = SbO^3)		Palladium = Pd	53,1
Arsen = As	75	Phosphor = P	31
(wenn arsenige Säure = AsO^3)		Platin = Pt	99
Baryum = Ba	68,5	Quecksilber = Hg	100
Beryllium = Be	4,65	Rhodium = Rh	52
(wenn Beryllerde = BeO)		Ruthenium = Ru	51,7(?)
aber $\text{Be} = 7$ (wenn Beryllerde = Be^2O^3)		Sauerstoff = O	8
Blei = Pb	103,5	Schwefel = S	16
Bor = B	11	Selen = Se	39,5
(wenn Borsäure = BO^3)		Silber = Ag	108
Brom = Br	80	Silicium = Si	7
Cadmium = Cd	55,75	(wenn Kieselerde = SiO);	
Calcium = Ca	20	= 14, wenn Kieselerde = SiO^2 ; = 21, wenn Kieselerde = SiO^3 .	
Cerium = Ce	47,25	Stickstoff = N	14
Chlor = Cl	35,5	(wenn Salpetersäure = NO^3)	
Chrom = Cr	26,75	Strontium = Sr	43,7
Didym = Di	49,5	Tantal = Ta	182
Eisen = Fe	28	Tellur = Te	64,1
Erbium = E	?	Terbium = Tb	?
Fluor = F	19	Thorium = Th	59,5
Gold = Au	196	(wenn Thorerde = ThO)	
Jod = J	127	Titan = Ti	25,2
Iridium = Ir	98,6	Uran = U	60
Kalium = K	39	Vanad = Va	68,5
Kobalt = Co	29,5	Wasserstoff = H	1
Kohlenstoff = C	6	Wismuth = Bi	208
Kupfer = Cu	31,75	Wolfram = W	92
Lanthan = La	47	Yttrium = Y	?
Lithium = Li	6,5	Zink = Zn	32,5
Magnium = Mg	12	Zinn = Sn	58
Mangan = Mn	27,6	Zirkonium = Zr	22,7
Molybdän = Mo	46	(wenn Zirkonerde = ZrO)	
Natrium = Na	23	und Zr = 34 (wenn Zirkonerde = Zr^2O^3).	
Nickel = Ni	29(?)		

Jena, 16. März 1856.