JUSTUS LIEBIG'S ANNALEN DER CHEMIE.

177. Band.

Untersuchungen über Unterchlorsäure und Euchlorin;

von *L. Pebal*.

(Eingelaufen den 21. März 1875.)

Hierzu Tafel I.

W. Odling schließt seinen Artikel über die in der Ueberschrift genannten Körper in H. Watt's Dictionary of chemistry **1**, 913 mit den Worten: „Moreover, perchloric oxide is a very difficult subject to investigate, and the descriptions of different experimentalists vary considerably from one another.“

Ist das Gefühl der Unsicherheit, welches sich in diesen Worten ausspricht, berechtigt für die Unterchlorsäure, deren Zusammensetzung und Moleculargewicht vielleicht als festgestellt betrachtet werden könnte, so gilt dieß umsomehr von dem Euchlorin, welches bald als eine Verbindung von der Zusammensetzung des Unterchlorigsäureanhydrides, bald als ein Gemenge von Chlor und Unterchlorsäure und endlich als ein Gemenge von Chlor mit einem Körper von der Zusammensetzung Cl_3O_5 angesehen wurde.

Trotzdem hat sich seit dem Jahre 1843, in welchem Millon seine Arbeit über die Sauerstoffverbindungen des Chlors veröffentlichte, abgesehen von Calvert und Davies, welche eine neue Bildungsweise der Unterchlorsäure entdeckten

und die schon vorher bekannte Zusammensetzung durch Anwendung einer neuen analytischen Methode bestätigten und endlich von H. L. Cohn, dessen Arbeit eigentlich nur die Nichtanwendbarkeit der Jodtitrirung zur Analyse der Unterchlorsäure bei dem von ihm gewählten Verfahren nachweist, niemand mit diesen interessanten Körpern beschäftigt.

Ich glaubte daher durch Wiederaufnahme der Untersuchung mit verbesserten Methoden einem Bedürfnisse zu entsprechen.

Zunächst sei mir aber gestattet, zu untersuchen, was nach den bisherigen Forschungen als festgestellt, was als schwankend zu betrachten sei.

Unterchlorsäure.

Die Unterchlorsäure wurde zuerst (1815) von Humphry Davy*) untersucht, indem er das aus einem Gemische von Kaliumchlorat und concentrirter Schwefelsäure entwickelte Gas über Quecksilber durch Erwärmen zersetzte. Davy fand, daß 2 Mafs des Gases bei der Explosion auf 2,7 bis 2,9 Mafs ausgedehnt wurden, bestehend aus 2 Mafs O und dem Rest an Chlor und schloß mit Rücksicht auf den Umstand, daß das Quecksilber während der Explosion etwas Chlor absorhirt hatte, das Gas bestehe aus 2 Mafs O + 2 Mafs Cl verdichtet zu 2 Mafs.

Obschon Davy bemerkt, das Gas wirke nur unmerklich auf Quecksilber ein und annimmt, die Absorption des Chlors durch Quecksilber bei der Explosion sei unbedeutend, so kann es doch nicht befremden, wenn spätere Experimentatoren Davy's Resultaten mißtrauten und nach anderen Methoden suchten. So entdeckte Soubeiran**), daß auch das unzer-

*) Ann. chim. phys. **II**, 79.

) Dasselbst **48, 116.

setzte Gas, wenn auch langsam, von Quecksilber und zwar vollständig absorbirt werde.

Im darauf folgenden Jahre (1816) veröffentlichte Graf Stadion in Wien seine Arbeit über Unterchlorsäure und Ueberchlorsäure *). Stadion brachte das über Quecksilber aufgesammelte Unterchlorsäuregas mit dem electrischen Funken zur Detonation. Die Volumvermehrung konnte er nicht messen, weil die Glaswände durch das gebildete Chlorquecksilber undurchsichtig geworden waren. Nach Absorption des Chlors mit Kali blieben von 30 Mafs des ursprünglichen Gases 29 Mafs Sauerstoff übrig, nahezu übereinstimmend mit der Bestimmung von Davy und der späteren von Gay-Lussac.

Was Stadion's Bestimmung des Volumverhältnisses zwischen Cl und O (er fand 2 Mafs Cl auf 3 Mafs O) betrifft, so hat sich schon Millon Mühe gegeben, dieses von den Bestimmungen aller übrigen Forscher abweichende Verhältnifs zu erklären. Millon glaubt den Grund darin gefunden zu haben, dafs Stadion zur Zersetzung des Kaliumchlorates einen Ueberschuß von concentrirter Schwefelsäure anwandte, wodurch nach Millon's Versuchen die Unterchlorsäure theilweise in Chlor, Sauerstoff, Chlortrioxyd und Ueberchlorsäure zersetzt wird. Dabei bleibt aber Stadion's mit den Resultaten von Davy und Gay-Lussac nahezu übereinstimmende Sauerstoffbestimmung schwer erklärlich. Uebrigens spricht auch das von Stadion gefundene anomale Contractionsverhältnifs (5 : 3) für die Vermuthung, dafs Er entweder eine unreine Substanz untersucht oder unrichtige analytische Resultate erhalten habe, oder endlich, dafs beides zugleich der Fall gewesen sei.

In einer Note, mit welcher Gay-Lussac (1818) die Veröffentlichung der Arbeit Stadion's in den *Annales de chim.*

*) *Gilb. Ann.* 52, 197.

et. de phys. 8, 408 begleitet, führt er eigene Versuche zur Feststellung der Zusammensetzung der Unterchlorsäure an, durch welche Davy's Resultate bestätigt werden.

Die von Gay-Lussac angewandte Methode zur Bestimmung des Volumverhältnisses zwischen Cl und O läßt kaum etwas zu wünschen übrig. Gay-Lussac treibt zu dem Ende das Gas durch eine enge erhitzte Glasröhre und sammelt das gebildete Gemenge von Cl und O in mehreren Erweiterungen der engen Röhre, welche nach gänzlicher Verdrängung der atmosphärischen Luft nach und nach abgenommen und in eine graduirte, mit Kalilauge gefüllte Röhre entleert werden. Das, was nicht absorbiert wird, ist Sauerstoff und das Volumen des Chlors ergibt sich aus dem Volumen der Kugeln nach Abzug des Sauerstoffs. In einem zweiten Versuch wird ein über Quecksilber gemessenes Volumen des Gases zur Detonation gebracht und nach Absorption des Chlors der Sauerstoff gemessen. Aus beiden Versuchen zusammen ergibt sich mit großer Annäherung die Contraction von 3 auf 2 Mafs.

Da die Absorption des Unterchlorsäuregases durch Quecksilber in Folge der Bildung einer schützenden Kruste von Quecksilberverbindungen verlangsamt wird*) und da in diesem Versuche die Messung des *Gemenges* aus Sauerstoff und Chlor über Quecksilber vermieden ist, so könnte man von den Bedenken, welche sich gegen die Anwendbarkeit des Quecksilbers als Sperrflüssigkeit erheben, vielleicht absehen.

Dagegen könnte man an der Reinheit der von Davy und von Gay-Lussac untersuchten Substanz zweifeln. Davy und Gay-Lussac fanden 4 bis 5 pC., Stadion, welcher relativ mehr Schwefelsäure zur Zersetzung des Kaliumchlorats anwandte, 5 bis 10, gegen Ende der Einwirkung 20 und mehr Procente freien Sauerstoff. Nimmt man mit Gay-Lussac

*) Ann. chim. phys. 48, 119.

an, dieser Sauerstoff sei durch Zersetzung einer Substanz von der Zusammensetzung ClO_2 in Cl und O entstanden, so würde dem geringen Sauerstoffgehalt von 5 pC. allerdings eine geringe Verunreinigung mit freiem Chlor entsprechen. Betrachtet man die Bestimmung des Contractionsverhältnisses durch Davy und Gay-Lussac als exact, so gewinnt diese Voraussetzung allerdings einen hohen Grad von Wahrscheinlichkeit. Will man aber die angewandten analytischen Methoden nicht als zuverlässig gelten lassen, so kann das gefundene einfache Contractionsverhältniss auch ein Resultat des Zufalls sein und dann kann man selbstverständlich auf den Gehalt an freiem Chlor und in Folge dessen auch auf die Zusammensetzung der Substanz keinen Schluss ziehen.

Als Beweis dafür, dass die Substanz eine chemische Verbindung von 2 Vol. O und 1 Vol. Cl sei, könnte man auch folgenden Versuch von Soubeiran anführen. Soubeiran leitete Euchloringas durch eine Schicht von Calomelstaub und entzog dadurch dem Euchlorin so viel Chlor, dass das entweichende Gas nur noch wenig mehr als 1 Mafs Chlor auf 2 Mafs Sauerstoff enthielt.

So bemerkenswerth dieser Versuch ist, so verliert er doch als Argument für die Annahme, dass das Gas nun kein unverbundenes Chlor mehr enthalten habe, sehr an Bedeutung, wenn man die später zu erwähnenden Versuche von J. Davy berücksichtigt, wonach freies Chlor durch Beimischung von Unterchlorsäuregas an seiner sonst so grossen Verbindungsfähigkeit gegenüber von Metallen bedeutend einbüsst.

Bedenken dieser Art veranlassten Millon*) zu Versuchen, die reine Unterchlorsäure durch partielle Verdichtung des Gases zu einer Flüssigkeit unter Anwendung einer Kältemischung darzustellen.

*) Ann. chim. phys. [3] 7, 310.

Zur Untersuchung der erhaltenen Flüssigkeit bediente sich jedoch Millon einer Methode, welche an Zuverlässigkeit der Gay-Lussac angewandten weit nachsteht.

Millon neutralisirte die wässerige Auflösung der Flüssigkeit mit Kalilauge, fällte das chlorigsaure Kalium mit salpetersaurem Blei und fand, daß das chlorigsaure Blei gerade die Hälfte der gesamten Chlormenge der Substanz enthalte. Unter der keineswegs bewiesenen Voraussetzung, daß beim Neutralisiren die Substanz mit Kali aufser chlorigsaurem *nur* chlorsaures Kalium entstanden sei, folgerte Millon die Zusammensetzung Cl_2O_4 .

Giebt man aber die Möglichkeit der Bildung anderer Substanzen zu, so ist selbstverständlich ein Schluss auf die Zusammensetzung der ursprünglichen Substanz haitlos.

Umgekehrt aber wäre es den Zahlen Millon's zu Folge sehr wahrscheinlich, daß aus der Unterchlorsäure nur chlorige Säure und Chorsäure gebildet werden*, wenn bewiesen wäre, daß die Unterchlorsäure auf 1 Atom Cl 2 Atome O enthalte.

Der Beweis für die Reinheit der Substanz folgt auch nicht aus Calvert und Davies'*) Versuchen; denn ihre Untersuchung beschränkt sich auf den Nachweis, daß durch Erhitzen von Oxalsäure mit Kaliumchlorat neben CO_2 ein Gas von den Eigenschaften der sogenannten Unterchlorsäure gebildet wird, welches Chlor und Sauerstoff in dem Verhältniß von 1 Atom Chlor zu 2 Atomen Sauerstoff enthält, in dem jedoch nur aller Sauerstoff chemisch gebunden sein muß, während das Chlor theilweise auch im freien Zustande vorhanden sein kann.

Aehnlichen Betrachtungen haben sich wohl auch andere Chemiker hingegeben; denn wenn auch die Existenz der Unterchlorsäure von der Zusammensetzung Cl_2O_4 als eine feststehende Thatsache angenommen wird, so begegnet man doch Zweifeln über das so wichtige Contractionsverhältniß, beziehungs-

*) Diese Annalen 110, 344.

weise das specifische Gewicht des Gases. So glaube ich nämlich das Fragezeichen bei der Berechnung des specifischen Gewichtes des Unterchlorsäuregases in Gmelin-Kraut's Handbuch I, 366 deuten zu müssen*).

Watt's „Dictionary“ erwähnt des Contractionsverhältnisses mit keinem Worte und stellt so wie alle mir bekannten Hand- und Lehrbücher für die Verbindung die Molecularformel Cl_2O_4 auf, welche unter Annahme der Gültigkeit des Avogadro'schen Gesetzes und der von Davy und Gay-Lussac gefundenen Contraction wenigstens für das Gas unzulässig ist.

Euchlorin.

Die Zusammensetzung des Euchlorins wurde (1811) von H. Davy**) und (1818) von Gay-Lussac***) nach den von ihnen zur Analyse der Unterchlorsäure angewandten Methoden bestimmt.

Soubeyran†) (1831) zersetzte das Gas gemengt mit atmosph. Luft in kleinen verschlossenen Flaschen durch Erwärmen, bestimmte darauf das Chlorvolumen durch Absorption mit alkalischer Lauge, absorbirte den Sauerstoff mit Phosphor und berechnete aus dem Volumen des zurückgebliebenen Stickstoffs die Menge der atmosphärischen Luft.

Alle diese Bestimmungen ergaben auf 2 Mafs Chlor ungefähr 1 Mafs Sauerstoff. Das Contractionsverhältnifs bestimmte Davy allein. Er fand dasselbe wie 6 : 5.

*) Berzelius, Lehrbuch I, 582 (1856) beruft sich auf eine Wägung des Gases durch Gay-Lussac. Ich konnte diese Bestimmung nicht finden und vermuthete einen Irrthum. Gay-Lussac giebt allerdings das spec. Gewicht an (Ann. chim. phys. 8, 408), dasselbe ist aber aus der Zusammensetzung und Contraction berechnet.

**) Gilb. Ann. 39, 90.

***) Ann. chim. phys. 8, 410.

†) Dasselbst 48, 113.

Davy selbst*) macht aufmerksam, daß ein *Gemenge* von 2 Maß Unterchlorsäuregas und 3 Maß Chlor den beobachteten Volumsverhältnissen entsprechen würde, läßt aber diesen Gedanken fallen in Folge der Beobachtung, daß unächtes Blattgold in dem Gase sich nicht entzündet, während dieses stattfindet in einem Gemische von 2 Volumen atmosphärischer Luft und 1 Volumen Chlor. Daß Chlorgas durch Vermischen mit Unterchlorsäure in dem Verhältniß von 3 : 2 oder von 2 : 2 die Fähigkeit verliert, Flittergold zu entzünden, erklärt er sich durch die Annahme, daß sich die Gase chemisch verbinden. Davy bemerkt, daß Euchlorin von Wasser langsamer absorbirt werde als Unterchlorsäure, daß es aber dem Wasser nichts desto weniger dieselben Eigenschaften ertheile. Daß Wasser mit einem Ueberschuß von Euchlorin zusammengebracht unabsorbirtes Chlorgas zurückläßt, erklärt Davy aus einer Zersetzung.

Der Ansicht Davy's, das Euchlorin sei eine *chemische Verbindung*, schlossen sich auch Gay-Lussac**) und Thénard an.

Die Meinung, daß das Euchlorin ein *Gemenge* sei von Unterchlorsäure und Chlor, wurde hauptsächlich vertreten von Soubeiran***) und von dem Bruder Humphry Davy's, J. Davy†). Ersterer stellte durch Absorption des Gases von Wasser und Austreiben des absorbirten Gases durch Erwärmen chlorärmere Gase dar und entzog schließlic mit Calomel dem Gase so viel Chlor, daß ein Körper nahezu von der Zusammensetzung der Unterchlorsäure zurückblieb.

*) Ann. chim. phys. II, 80.

**) Daselbst II, 410.

***) Daselbst III, 114.

†) Berzelius Jahresber. II, 104.

J. Davy bestätigte seines Bruders Beobachtungen über das Verhalten des Euchlorins zu Quecksilber und Flittergold, fand aber, daß Chlor, selbst bis zu 50 pC. dem Euchlorin beigemischt, nur langsam auf Quecksilber und Blattsilber einwirke. Er schloß daraus, daß Unterchlorsäure die Eigenschaft besitze, die Einwirkung des Chlors auf Quecksilber und andere Metalle zu verhindern und daß man keinen Grund habe, Soubeiran's Versuchen entgegen, die Existenz des Euchlorins als einer bestimmten Verbindung zu behaupten.

Somit entfällt das Argument, welches H. Davy veranlaßt hatte, das Euchlorin für eine Verbindung zu halten.

Wägt man die Gründe für und gegen die Ansicht, *das Euchlorin sei eine chemische Verbindung*, gegen einander ab, so bleibt

dafür :

einzig die sehr leicht wiegende und selbst nach den vorliegenden Versuchen nicht einmal streng richtige Thatsache der constanten Zusammensetzung in dem Verhältniß von 2 Cl zu 1 O ;

dagegen aber :

das anomale Contractionsverhältniß 6 : 5, welches wohl (und zwar ganz genau) einem Gemische von 2 Volumen ClO_2 + 3 Vol. Cl, nicht aber einer Verbindung Cl_2O von der Zusammensetzung des Unterchlorigsäureanhydrides entspricht.

Die Veränderung der Zusammensetzung bei der Absorption durch Wasser, oder bei der Einwirkung von Calomel, kann man jedoch ohne Weiteres nicht als Beweis dafür anführen, daß das Gas ein Gemisch sei, nachdem H. Davy und Berzelius *) mit Recht bemerkten, daß diese Veränderung auch die Folge einer Zersetzung sein könnte.

*) Berzelius, Jahresber. 18, 86.

Die Frage, ob Verbindung, ob Gemenge, suchte Millon*) auf demselben Wege zu entscheiden, den er schon bei der Untersuchung der Unterchlorsäure betreten hatte. Er leitete das feuchte, aus Salzsäure und Kaliumchlorat sich entwickelnde Gas durch mehrere, durch Kältemischungen ungleich abgekühlte U-förmige Röhren und erhielt in der ersten auf 0° abgekühlten Röhre Salzsäure, in der zweiten und dritten auf - 18° abgekühlten Röhre eine rothe Flüssigkeit von dem Ansehen der Unterchlorsäure, während am Ende des Apparates reines (? der Verfasser) Chlor aufgesammelt wurde.

Damit hat Millon bewiesen, *dafs das Euchlorin ein Gemenge ist.*

Durch seine Bemühungen, die Natur des verflüssigten Körpers aufzuhellen, hat Millon jedoch nur Verwirrung hervorgerufen.

Millon fällte wie bei der Untersuchung der Unterchlorsäure die mit Kali neutralisirte Lösung des Körpers mit salpetersaurem Blei, fand im chlorigsauren Blei nur $\frac{1}{3}$ der Gesamtmenge des Chlors und berechnete unter der Voraussetzung, dafs alles durch salpetersaures Blei *nicht* gefällte Chlor als Chlorsäure vorhanden war, die Formel Cl_6O_{13} .

Angenommen, obschon Millon dafür keinen Beweis liefert, die condensirte Substanz (als ganz rein gedacht) zerfalle beim Neutralisiren *nur* in chlorige und Chlorsäure, so wird man doch nicht zugehen können, dafs in dem auf 0° abgekühlten Rohr alle Salzsäure zurückgehalten und in den anderen auf - 18° abgekühlten Röhren aus dem feuchten Gase mit der reinen Substanz gar kein Chlor condensirt worden sei. Unter der Voraussetzung einer solchen Verunreinigung mufste Millon Chlorblei und unterchlorigsaures Blei erhalten, welche bei der zur Lösung des chlor-

*) Ann. chim. phys. [3] 7, 314.

sauren Kalis nothwendigen starken Verdünnung und bei dem Auswaschen des Niederschlags von chlorigsaurem Blei ganz oder zum größten Theil in Lösung erhalten und somit von Millon als Chlorsäure in Rechnung gebracht wurden. Es läßt sich leicht ein Verhältniß einer solchen Verunreinigung denken, welches genau zu Millon's Resultaten führen würde. Die Uebereinstimmung der drei von Millon angeführten Versuche unter sich würde sich durch die wahrscheinliche Annahme erklären lassen, daß die Condensation der untersuchten Portionen unter denselben Umständen stattgefunden habe.

Daraus ersieht man, daß die Resultate von Millon's Analysen mehrdeutig sind.

Eigene Versuche.

Um eine Entscheidung über die noch schwebenden Fragen herbeizuführen, wurde zunächst von Wasserdampf befreites Euchlorin, auf verschiedene Weise dargestellt und in verschiedenen Phasen der Entwicklung, entweder als solches untersucht, oder es wurde das Gas in einer stark abgekühlten Röhre theilweise verflüssigt und davon der nicht condensirte Theil analysirt, oder es wurde endlich das aus der condensirten Flüssigkeit sich entwickelnde Gas der Analyse unterworfen.

Das Euchlorin wurde dargestellt entweder aus Kaliumchlorat und verdünnter Salzsäure (1 Vol. Salzsäure auf 1 Vol. Wasser), oder durch Einwirkung von Schwefelsäure (mit dem doppelten Vol. Wasser vermischt) auf ein Gemenge von 20 Theilen Kaliumchlorat und 48 Theilen Kochsalz.

Die Säure wird durch Heben des Kölbchens A Fig. 1, Taf. I nach Bedarf zu dem im Kölbchen B befindlichen Salz gebracht. Das entwickelte Gas strömt durch den etwa 2 CC. Wasser enthaltenden Waschapparat C (zur Absorption der Salzsäure), weiter durch das CaCl_2 -Rohr D und endlich ent-

weder direct durch das Explosionsrohr F, oder vorerst in das mit einem Gemisch aus Schnee und CaCl_2 umgebene Condensationskölbchen E.

Die Entwicklung des Gases beginnt schon bei gewöhnlicher Zimmertemperatur und wird nöthigenfalls durch Annäherung eines mit warmem Wasser gefüllten Gefäßes von unten befördert, so daß in der Secunde ungefähr 2 bis 3 Blasen durch den Waschapparat gehen. Die Entwicklung geht namentlich bei Anwendung des Gemisches aus Kaliumchlorat, Kochsalz und Schwefelsäure sehr ruhig und ganz gefahrlos von Statten.

Zu Verschlüssen und Verbindungen wurden Kork und mit Paraffin getränkter Kautschuk verwendet, welche zwar etwas angegriffen werden, jedoch mit Euchlorin in Berührung nur selten zu schwachen und wie es scheint durch Einwirkung etwas zu intensiven Tageslichtes verursachten Explosionen Veranlassung gaben.

Zur Ermittlung der Zusammensetzung der so dargestellten Gase mußte außer dem Volumverhältniß zwischen Chlor und Sauerstoff auch die Ausdehnung des Gases bei seiner Zersetzung in Chlor und Sauerstoff gemessen werden, sofern man eine directe Bestimmung des specifischen Gewichtes in Anbetracht der Gefährlichkeit eines solchen Versuches umgehen wollte.

Hierzu standen, da Quecksilber als Sperrflüssigkeit nicht in Anwendung kommen soll, drei Wege offen.

1. Man bringt das Gas in dem mit Hähnen verschlossenen Rohr F zur Explosion, mißt in der aus Fig. III ersichtlichen Weise die Ausdehnung über einer Flüssigkeit, welche Chlor nur langsam und in geringer Menge absorbirt und bestimmt durch Absorption des Chlors im Rohre F die relativen Mengen von Chlor und Sauerstoff; oder

2. man treibt nach der Explosion den Sauerstoff (Fig. IV) mit Jodkaliumlösung in ein Mefsrohr und bestimmt die Menge des ausgeschiedenen Jod's durch Titrirung; oder

3. man bestimmt in einem bei bestimmtem Druck und bestimmter Temperatur *gemessenen* Volumen des Gases die Mengen von Cl und O nach der Methode von Calvert und Davies dem Gewichte nach und berechnet aus den gefundenen Gewichten die Volumina.

Die folgenden Versuche sind nach der ersten Methode ausgeführt *).

Es unterliegt keinem Zweifel, daß eine Messung von reinem Chlorgas in der angedeuteten Weise ohne groben Fehler kaum möglich wäre. Hier handelt es sich aber um ein Gemenge von Chlor und Sauerstoff und es ist bekannt, wie sehr die Absorption selbst von Ammoniak- oder Chlorwasserstoffgas durch Beinnengung von kleinen Mengen atmosphärischer Luft verlangsamt wird. Ich benutzte eine mit etwas Chlorwasser versetzte gesättigte Kochsalzlösung, die schon durch mehrere Tage mit Luft in Berührung gewesen war, als Sperrflüssigkeit. Die erhaltenen vorzüglichen Resultate beweisen, daß diese Methode unbedenklich angewendet werden kann, wenn das Gasgemenge behufs der Messung nur kurze Zeit mit der Flüssigkeit in Berührung bleibt.

*) Unzweifelhaft hat die zweite Methode gegenüber der ersten mindestens den Schein größerer Zuverlässigkeit und Sauberkeit für sich. Ich hatte jedoch den größeren Theil der Versuche nach dem ersten Verfahren bereits ausgeführt, als ich auf das zweite verfiel. Nachdem die erhaltenen Resultate einen für den vorliegenden Zweck vollkommen ausreichenden Grad von Genauigkeit besaßen, so behielt ich die Methode, weil sie rasch ausgeführt werden kann, auch für den Rest der Versuche bei.

Das dritte Verfahren wäre jedenfalls viel umständlicher und dürfte kaum genauere Resultate geben als das erste.

Die Einzelheiten der Ausführung sind aus Folgendem ersichtlich.

Das getrocknete *) Gas wird in dem an beiden Enden mit angeschmolzenen Geißler'schen Hähnen versehenen starken, von Wasser umgebenen Glasrohr F Fig. I, von etwa 300 MM. Länge, 12 MM. Weite und mindestens 3 MM. Wandstärke, so lange hindurch geleitet, bis dasselbe nach seinem Austritte aus dem Rohr von Kalilauge nahezu vollständig absorbiert wird **). Nach Entfernung des in die Kalilauge tauchenden Röhrchens G wird zuerst der Hahn a, unmittelbar darauf der Hahn b geschlossen und die Temperatur des Wassers und der Luftdruck gemessen.

Man nimmt hierauf das Rohr aus dem Wasserbade, umwickelt es mit einem feinen Drahtnetz und erwärmt es mit einer Gasflamme vorsichtig so lange, bis ein Lichtblitz oder die Entfärbung des sattgelben Gases die erfolgte Zersetzung anzeigt.

Nachdem das Rohr soweit erkaltet ist, daß man ein Zerspringen desselben nicht mehr zu besorgen hat, stellt man es gleichzeitig mit einem leeren, unten und oben geschlossenen Rohr J von derselben Weite und gleicher Wandstärke, in dessen Mitte ein sehr empfindliches Thermometer steckt, in den hohen und weiten, mit Wasser von einer Temperatur, welche von der Zimmertemperatur nicht wesentlich verschieden sein darf, gefüllten Glaszylinder Fig. II und bewegt die

*) Das Gas wurde immer trocken zur Explosion gebracht, weil auch nur ein Tropfen Wasser nicht ganz unbedeutende Mengen desselben absorbiert und weil bei der Explosion neben Chlor und Sauerstoff durch Zersetzung des Wasserdampfes möglicherweise auch Chlorwasserstoff entstehen könnte.

**) Ganz kleine Quantitäten eines Gases bleiben immer unabsorbiert. Die Menge desselben, 0,1 bis 0,3 CC. in 43 CC. des Euchloringases, war zu gering, um feststellen zu können, ob es atmosphärische Luft oder Sauerstoff war.

Rührvorrichtung so lange auf und ab, bis die Temperatur in dem Rohre J stationär geworden ist. Nun hebt man das Explosionsrohr mit der Vorsicht, dasselbe nur an den Enden anzufassen und gleichzeitig auch das Rohr mit dem Thermometer aus dem Wasser *), verbindet das erstere, nachdem die Verbindungsstücke bei c, Fig. III mit chlorhaltiger Kochsalzlösung gefüllt sind, mit dem schon vorher mit derselben Flüssigkeit gefüllten Rohre H, öffnet die Hähne a und d, läßt durch den Hahn b einen Tropfen Wasser eintreten, bringt das Gas durch Heben oder Senken des Rohres unter Atmosphärendruck, notirt den Theilstrich, welcher den Meniscus der Flüssigkeit tangirt und schließt den Hahn a **).

Zur Bestimmung des Sauerstoffgehaltes läßt man aus einer Glashahnpipette Jodkaliumlösung in das Rohr F eintreten, stellt dieses mit dem Rohre J wieder in den Cylinder Fig. II bis zur Ausgleichung der Temperatur, öffnet den Hahn a unter Wasser und verfährt wie oben.

Einzelne Abweichungen von diesem Verfahren sind bei dem betreffenden Versuch jedesmal angegeben.

Das Volumen des trockenen Explosionsrohres wurde mit Quecksilber, die übrigen Volumina wurden durch Ausfließenlassen von Wasser in eine Bürette ermittelt.

*) Bei dem Verweilen des aus dem Cylinder gehobenen nassen Explosionsrohres an der Luft erfährt das Gas eine geringe (unter den angegebenen Bedingungen durch Versuche zu etwa 1° C. im Maximum ermittelte) Temperaturänderung.

Unter der zutreffenden Annahme, daß sich die Temperatur der Luft im Rohre J in nahezu gleicher Weise ändere wie die des Gases im Rohre F, wurde die Temperatur des letzteren mit hinreichender Genauigkeit durch die Angabe des Thermometers in J im Momente der Ablesung des Volumens im Rohre H bestimmt. Eine Volumänderung in Folge von Chlorabsorption oder Chlorabgabe aus der Kochsalzlösung konnte innerhalb der zur Messung nothwendigen kurzen Zeit bei wiederholten Ablesungen nicht beobachtet werden.

Für den zum Feuchtmachen des Gases eingelassenen Wassertropfen sind in den folgenden Angaben von dem Volumen des Explosionsrohres 0,2 CC. in Abzug gebracht.

Die für die Volumina angegebenen Zahlen bedeuten Cubik-Centimeter.

I. Versuch.

Euchlorin, aus Kaliumchlorat, Kochsalz und Schwefelsäure entwickelt, wurde durch 2 bis 3 Stunden durch das mit der Kältemischung umgebene Kölbchen geleitet. Nachdem sich etwa 3 CC. einer braunrothen Flüssigkeit condensirt hatten, trennte man das Chlorcalciumrohr D vom Kölbchen, schloß das Kautschukröhrchen c mit einem Glasstöpsel und entfernte die Kältemischung. Das aus der Flüssigkeit sich langsam entwickelnde Gas wurde so lange durch das Explosionsrohr geleitet, bis der größte Theil der Flüssigkeit verdampft war und nur Spuren des Gases im Proberöhrchen G unabsorbirt blieben *).

*) So wenig man Ursache hat, bei Versuchen mit dem unveränderten Euchloringas ängstlich zu sein, so sehr hat man sich vor der condensirten Flüssigkeit (Unterchlorsäure) und dem daraus entwickelten, vom Chlor befreiten Gase in Acht zu nehmen.

Im Beginn dieser Arbeit endete fast jeder Versuch, den aus der flüssigen Substanz sich entwickelnden Dampf in das zur Analyse dienende Rohr zu leiten, nach einiger Zeit mit einer Explosion. Von der Heftigkeit derselben erhält man einen Begriff durch die Thatsache, daß in lose über das Kölbchen gehängte Tücher aus starker Leinwand Löcher bis zu 2 Decim. im Durchmesser gerissen wurden. Die Veranlassung zu den Explosionen glaubte ich in der Einwirkung des Gases auf die Anfangs zum Verschuß des Kölbchens angewandten Kork- und Kautschukstöpsel und die dadurch local bewirkte Temperaturerhöhung suchen zu müssen. Daher wurden dieselben beseitigt und nur noch die Verbindungen der dicht aneinander stoßenden Röhren mit darüber gezogenen Kautschukröhren hergestellt, da mir die Anfertigung von Glasschliffen bei allen Verbindungen in Anbe-

Bei diesem Versuch waren das Wasserbad F Fig. 1 und das Rohr J noch nicht in Anwendung gekommen. Als Temperatur des ursprünglichen Gases wurde die Temperatur der umgebenden Luft, und als Temperatur aller übrigen Gasvolumina die Temperatur des Wassers im Cylinder Fig. II angenommen.

Lufttemperatur beim Schließen der Hähne : . 14°

„ „ Messen der Gase : . . . 18

Temperatur des Wassers im Cylinder F : . . 17

	Volum	Druck	Temp. °C.	Volum bei 0° u. 1 M. Druck.
Gas vor der Explosion (trocken)	34,5	0,7273	14	23,90
„ nach der Explosion (feucht)	54,3	„	17	36,44
Sauerstoff und Chlor „	84,3	„	„	—
Nach Absorption von Chlor „	23,2	„	„	—
Chlor „	11,1	„	„	—
Ausdehnungsverhältniß	23,90 : 36,44 = 2 : 3,05			
Verhältniß des Cl Vol. zum O Vol.	11,1 : 23,2 = 1 : 2,09			
Verhältniß des O Vol. zur Ausdehnung	24,65 : 12,54 = 1,96 : 1.			

tracht, daß Explosionen trotzdem nicht ganz ausgeschlossen schienen, zu zeitraubend war.

Noch größere Schwierigkeit bot die Analyse des Gases, da die Explosionsröhren und namentlich die werthvollen Glashähne in den meisten Fällen zerschmettert wurden.

Auffallend war das oftmalige Zertrümmern der Hähne in unzählige Scherben, während dabei das Glasrohr manchmal unversehrt blieb. Ich glaubte die Ursache in dem zur Dichtung verwendeten Fett gefunden zu haben, und ersetzte dasselbe durch ein weiches Gemenge von Paraffin und schwerflüchtigem Petroleum mit besserem, wenn auch nicht unfehlbarem Erfolge. So gelang endlich die Analyse des Gases; aber schon bei Wiederholung des Versuches wurde auch dieses Rohr sammt den Hähnen (den letzten zu diesem Versuch geeigneten, welche mir noch zur Verfügung standen) zerschmettert.

Bei solchen Versuchen, in denen die Hähne nicht mit Wasser in Berührung kommen mußten, wurde mit gutem Erfolg concentrirte Schwefelsäure als Hahnschmiere angewendet.

II. Versuch.

Euchloringas, entwickelt durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Kaliumichlorat und Kochsalz; ohne Condensation in das Explosionsrohr geführt.

Temperatur der Luft 16,7°

Temperatur des Wassers im Cylinder F . . 14,1

Als Temperatur des Anfangsvol. ist die des Wasserbades, als Temperatur der übrigen Vol. die des nassen Rohres J angenommen.

	Volum	Druck	Temp.	Volum bei 0° u. 1 M. Druck
Anfangsvol. . . . (trocken)	48,0	0,7256	11,7°	29,92
Nach der Explosion (feucht)	54,7	"	13,7	37,17
Cl und O "	42,8	"	13,7	29,08
O "	16,4	"	14,2	11,12
Cl "				17,96

	37,17 Vol. enthalten	
Ausdehnung	Sauerstoff	Chlor
7,26	14,22	22,95

Da das Gas nur Spuren freien Sauerstoffs enthält und da das gefundene Verhältniß zwischen Ausdehnung und Sauerstoffvol. (fast genau 1 : 2) einem Gase von der Zusammensetzung der Unterchlorsäure zukommt, so soll zunächst angenommen werden, das Euchlorin enthalte keine andere Sauerstoffverbindung des Chlors als diese. Das Vol. der Unterchlorsäure ist dann gleich dem Vol. des Sauerstoffs oder der doppelten Ausdehnung; das Vol. des chemisch gebundenen Chlors gleich der Ausdehnung oder der Hälfte des Sauerstoffvolumens.

Danach berechnet sich die Zusammensetzung für 29,92 beziehungsweise 100 Vol. Euchloringas wie folgt:

	Aus der Ausdehnung		Aus dem Sauerstoffvolumen	
Unterchlorsäure	14,50	48,46	14,22	47,53
Freien Chlor	15,70	52,47	15,84	52,94
	30,20	100,93	30,06	100,47

Volumen der Unterchlorsäure nahezu gleich dem des freien Chlors.

III. Versuch.

Euchlorin aus Kaliumchlorat, Kochsalz und Schwefelsäure dargestellt und nicht condensirt.

Die folgende Analyse möge hier vorzüglich mit Rücksicht auf den Versuch I Platz finden, zum Beweise, daß die Vernachlässigung der Temperaturänderung des nassen Explosionsrohres in der Luft während der Versuchsdauer auf das Resultat nur einen unwesentlichen Einfluss hat.

Temperatur des Wassers beim Schließen der Hähne		12,3°
"	"	"
"	"	"
"	im Cylinder F	12,5
Lufttemperatur während der Messung		13,7
		Volum Druck Temp. Volum bei 0° u. 1 M. Druck
Anfangsvolum.	(trocken)	43,0 0,7354 12,3° 30,26
Nach der Explosion	(feucht)	53,9 " 12,5 37,35
Cl und O	"	42,8 " " —
O	"	17,1 " " —
Cl	"	25,7 " " —
		37,35 Vol. enthalten
Ausdehnung		Sauerstoff Chlor
7,09		14,92 22,43

Die Zusammensetzung des Gases berechnet für 30,26 beziehungsweise 100 Vol. ist demnach :

	Aus der Ausdehnung		Aus dem Sauerstoffvolumen	
Unterchlorsäure	14,18	46,86	14,92	49,30
Freies Chlor	15,34	50,69	14,97	49,47
	29,52	97,55	29,89	98,77

Unterchlorsäure und Chlorvol. nahezu gleich.

IV. Versuch.

Euchlorin aus Kaliumchlorat, Chlornatrium und Schwefelsäure dargestellt, wurde im abgekühlten Kölbchen theilweise condensirt.

Analyse des nicht condensirten Antheils.

Temperatur des Wassers beim Schließen der Hähne 18,1°

" " " im Cylinder F 12,8

Lufttemperatur während der Messung 14,6

	Volum	Druck	Temp.	Volum bei 0° u. 1 M. Druck
Anfangsvolum. . . (trocken)	48,0	0,7256	13,1°	29,36
Nach der Explosion (feucht)	49,6	"	12,8	33,79
Cl und O "	42,8	"	"	—
O "	11,1	"	"	—
Cl "	31,7	"	"	—

88,79 Vol. enthalten

Ausdehnung

4,43

Sauerstoff

8,76

Chlor

25,03

Zusammensetzung berechnet für 29,36 beziehungsweise
100 Vol.

	Aus der Aus- dehnung		Aus dem Sauer- stoffvolumen	
Unterchlorsäure	8,86	30,18	8,76	29,84
Freies Chlor	20,60	70,18	20,65	70,38
	29,46	100,34	29,41	100,17

V. Versuch.

Euchlorin aus Kaliumchlorat und Salzsäure, nicht con-
densirt.

Temperatur der Luft 16,7°

Temperatur des Wassers im Cylinder F 14,1

Als Temperatur des Anfangsvol. ist die des Wasserbades, als Tempe-
ratur der übrigen Vol. ist die des nassen Rohres J angenommen.

	Volum	Druck	Temp.	Volum bei 0° u. 1 M. Druck
Anfangsvolum. . . (trocken)	43,0	0,7281	14,5°	29,73
Nach der Explosion (feucht)	52,8	"	15,6	35,71
Cl und O "	42,8	"	15,6	28,94
O "	14,4	"	15,8	9,73
Cl "				19,21

Ausdehnung	85,71 Vol. enthalten	
	Sauerstoff	Chlor
5,98	12,00	28,70

29,73 beziehungsweise 100 Vol. enthalten :

	Aus der Ausdehnung		Aus dem Sauerstoffvolumen	
Unterchlorsäure	11,96	40,28	12,00	40,36
Freies Chlor	17,72	59,60	17,70	59,54
	29,68	99,88	29,70	99,90

Verhältniß der Unterchlorsäure zum Chlor nahezu 2 : 3.

Folgende Zusammenstellung gewährt eine Uebersicht der gewonnenen Resultate, wobei die aus dem gefundenen Sauerstoffvol. unter der vorläufig gemachten Annahme, daß das Euchlorin neben freiem Chlor *nur* Unterchlorsäure enthalte, berechneten Gasmengen, als die wahrscheinlich zuverlässigeren angegeben sind :

	I Unterchlorsäuregas, dargestellt durch Verdampfen d. aus Euchlorin condensirten Flüssigkeit	III Euchlorin aus KClO_3 und verd. H_2SO_4	II Euchlorin aus KClO_3 und verd. H_2SO_4	V Euchlorin aus KClO_3 und HCl .	IV Bei theilweiser Condensation nicht condensirtes Gas
Unterchlorsäure	103	49,8	47,5	40,4	29,8
Freies Chlor	—	49,5	52,9	59,5	70,3
Verhältniß d. Ausdehnung zum Sauerstoffvolumen	103	98,8	100,4	99,9	100,1
Verhältniß des Sauerstoffs zum gesammten Chlor	1 : 1,96	1 : 2,1	1 : 1,96	1 : 2,0	1 : 1,98
	100 : 48	100 : 150	100 : 161	100 : 197	100 : 286

Man sieht also, daß der Gehalt des Gases an freiem Chlor zwischen 0 und 70 pC. und die 100 Vol. O entsprechende Gesamtmenge Chlor zwischen 48 und 286 Vol. schwankt, während das Verhältniß zwischen Ausdehnung und Sauerstoffvol. ungeändert bleibt.

VI. Versuch.

Der aus condensirter Unterchlorsäure sich entwickelnde Dampf wurde durch das Explosionsrohr bis zur Verdrängung der atmosphärischen Luft geleitet.

Nun schloß man die Hähne, verband die Enden des horizontal liegenden Rohrs mit kurzen Chlorcalciumröhren und überließ das Gas durch eine Stunde der Diffusion gegen atmosphärische Luft.

Es ist klar, daß bei dieser Anordnung neben dem Diffusionsvorgang eine Massenbewegung stattfinden muss, veranlaßt durch die Schwere und die durch die ungleiche Geschwindigkeit der ein- und austretenden Gase bewirkten Volumänderungen; eben so gewiß aber ist es, daß ein großer Theil des Gasaustausches auf Rechnung der Diffusion zu setzen ist und daß demgemäß der Versuch an Beweiskraft nicht verliert.

Die Analyse des im Rohre gebliebenen Gasgemisches gab folgende Resultate :

Temperatur des Wassers im Cylinder F 16,6°.

	Volum	Druck	Temp.	Volum bei 0° u. 1 M. Druck
Anfangsvolum. . . (trocken)	43,0	0,7326	12,2°	80,15
Nach der Explosion (feucht)	54,3	"	15,6	36,96
Cl + O + Luft . . "	42,8	"	15,6	29,13
O + Luft . . . "	35,1	"	16,4	23,80
Cl "				5,33
Ausdehnung	Chlor in 36,96 Vol.			
6,80	6,76			

Daraus ergibt sich die Zusammensetzung für 30,15 beziehungsweise 100 Volum.

	Berechnet aus der Ausdehnung		Berechnet aus dem Chlorvolumen	
Unterchlorsäure	13,60	45,11	13,52	44,84
Luft	16,59	55,02	16,67	55,29
	30,19	100,13	30,19	100,13

Durch diese Versuche sind bestimmt :

Das Verhältniß zwischen Sauerstoffvolum und Ausdehnung A,

Das Verhältniß zwischen Chlorvolum und Ausdehnung B.

Das Verhältniß zwischen Chlorvol. und Sauerstoffvol. C.

Bezeichnet man mit :

a das Volum des Chlors,

b das Volum des Sauerstoffs,

c das Volum der im Euchlorin enthaltenen Sauerstoff-
verbindung oder des Gemisches von Sauerstoffverbindungen,

so hat man folgende Gleichungen :

$$\frac{b}{a + b - c} = A \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

$$\frac{a}{a + b - c} = B \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

$$\frac{a}{b} = C \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

Für A wurden folgende Werthe erhalten :

Vers.	I.	II.	III.	IV.	V.
	1,96	1,96	2,10	1,98	2,01

Sämmtliche Zahlen schwanken innerhalb sehr enger Grenzen um den Werth 2, so dafs man diesen unbedenklich als den wirklichen annehmen kann.

Berechnet man nun aus Gleichung (1) für $A = 2$ die Werthe von b, indem man a und c gleich 1, 2, 3, setzt, so erhält man für :

$$\overbrace{c = 1} \quad a = 1, 2, 3 \dots \quad b = c \text{ oder neg.}$$

$$\overbrace{c = 2} \quad a = 1 \quad b = 2$$

$$\overbrace{c = 3} \quad a = 1, \quad b = 4$$

$$a = 2, \quad b = 2$$

$$\overbrace{c = 4} \quad a = 1, \quad b = 6$$

$$a = 2, \quad b = 4$$

$$a = 3, \quad b = 2$$

$c = 5$		$c = 6$	
$a = 1,$	$b = 8$	$a = 1,$	$b = 10$
$a = 2,$	$b = 6$	$a = 2,$	$b = 8$
$a = 3,$	$b = 4$	$a = 3,$	$b = 6$
$a = 4,$	$b = 2$	$a = 4,$	$b = 4$
		$a = 5,$	$b = 2$

u. s. f.

Für das durch Verdampfen der condensirten Flüssigkeit dargestellte Gas ist im Versuch I auch das Verhältnifs

$$\frac{a}{b} = c$$

bestimmt. Der gefundene Werth ist $\frac{1}{2,09}$, wofür man ohne Bedenken $\frac{1}{2}$ setzen kann.

Diesem Verhältnifs entsprechen nur die Fälle :

$c = 2,$	$a = 1,$	$b = 2$
$c = 4,$	$a = 2,$	$b = 4$
$c = 6,$	$a = 3,$	$b = 6$

u. s. f.

Nach dem Avogadro'schen Gesetz entspricht :

$c = 2$	die Verbindung	ClO_2
$c = 4$	identisch mit dem I. Fall	$\text{ClO}_2, \text{ClO}_2$
	oder ein Gemenge von	ClO, ClO_2
$c = 6$	identisch mit dem I. Fall	$\text{ClO}_2, \text{ClO}_2, \text{ClO}_2$
	oder ein Gemenge von	$\text{ClO}, \text{ClO}_2, \text{ClO}_2$
	" " " "	$\text{ClO}, \text{ClO}, \text{ClO}_2$

u. s. f.

Im Versuch VI wurde für denselben Körper *nach* der Diffusion für

$$B = \frac{1}{1,006}$$

gefunden. Aus Versuch I (für reine Unterchlorsäure) ergibt sich

$$B = \frac{1}{1,063}$$

also in beiden Versuchen nahezu

$$\frac{a}{a + b - c} = 1, \quad b = c$$

Wäre das Gas ein Gemenge, so würde dieses Verhältnifs durch die Diffusion geändert worden sein.

Das Verhältnifs $\frac{a}{b}$ hat also bei der Diffusion keine Veränderung erlitten, was unbedingt der Fall sein müßte, wenn das Gas ein Gemenge wäre. Da es nun ein Gemenge nicht sein kann, so bleibt von den obigen Fällen nur der eine übrig :

$$c = 2, \quad a = 1, \quad b = 2,$$

das heist : das Gas kann nur die Molecularformel ClO_2 haben.

Für das Euchlorin konnte nur die Constante A bestimmt werden. Daher wären alle (oben angegebenen) Fälle möglich, welche der Bedingung

$$\frac{b}{a + \frac{b}{b - c}} = 2$$

genügen. Erwägt man jedoch, dafs in allen Fällen, wo $c > 2$ ist, nach dem Avogadro'schen Gesetz ein Gemenge von $\frac{c}{2}$ Gemengtheilen, jeder zu je 2 Vol., vorhanden sein muß, so fallen zunächst alle jene Fälle weg, in denen c eine ungerade Zahl ist, ferner jene wo $\frac{c}{2} > a$ und $\frac{c}{2} > b$ ist, aber auch alle übrigen bis auf

$$c = 2, \quad a = 1, \quad b = 2$$

müssen entfallen; denn wären Gemenge solcher Sauerstoffverbindungen des Chlors vorhanden, so liefse sich mit der größten Wahrscheinlichkeit voraussetzen, dafs :

- 1) bei geänderter Darstellungsmethode (Vers. II und V), wobei die Mengen des gebundenen Sauerstoffs im Verhältnifs zum gesammten Chlor bedeutend schwanken, oder
- 2) bei theilweiser Condensation (Vers. I und IV), wobei dasselbe in noch größerem Mafse stattfindet, oder in beiden Fällen auch das Vol.-Verhältnifs dieser gemengten Verbindungen eine Aenderung erlitten haben müßte.

Wäre dies der Fall, so müßte auch die GröÙe A verschiedene Werthe angenommen haben. Da sie aber völlig constant blieb, so kann das Euchlorin *nur* die eine Verbindung ClO_2 neben freiem Chlor enthalten.

Der Beweis für die Zusammensetzung des Euchlorins könnte übrigens auch durch einen Diffusionsversuch mit diesem Gase geführt werden.

Die schon vorliegenden Versuche schienen mir jedoch hinreichend beweisend, so daß ich den Diffusionsversuch unterlassen zu können glaubte, zumal derselbe auch nicht so leicht ausführbar wäre, weil man in diesem Falle das Euchlorin nicht gegen atmosphärische Luft diffundiren lassen könnte.

VII. Versuch.

Nach Millon's Angabe beginnt die aus Kaliumchlorat und Schwefelsäure dargestellte Unterchlorsäure bei $+ 20^\circ$, die durch Condensation aus Euchlorin erhaltene Flüssigkeit bei $+ 32^\circ$ zu sieden. Man könnte demnach geneigt sein, aus der Verschiedenheit dieser Temperaturen auf eine Verschiedenheit der Substanzen zu schließen. Millon giebt nicht an, in welcher Weise diese Bestimmungen ausgeführt wurden; doch scheint aus dem Umstande, daß Millon nur kleine Mengen der Substanzen condensirt hatte, in welchen das Quecksilbergefäß des Thermometers vielleicht nicht völlig eingesenkt werden konnte, und aus dem Umstand, daß die von Millon angegebenen Temperaturen bedeutend über dem von mir gefundenen Siedepunkt liegen, hervorzugehen, daß er die Temperatur des Bades beobachtete, bei welcher die in einem eingesenkten Glasrohr befindliche Flüssigkeit Dampfblasen zu entwickeln begann.

Daß eine solche Beobachtung keinen Schluss auf die Siedetemperatur erlauben würde, ist selbstverständlich.

Da zu einer verlässlichen Siedepunktsbestimmung wenige Cubikcentimeter nicht ausreichen und lebhaftes Kochen der Flüssigkeit fast sicher zu einer furchtbaren Explosion führen würde, so konnte man an eine directe Siedepunktsbestimmung nicht denken.

Als ausführbar dagegen erwies sich eine Bestimmung der Tension des Dampfes, wobei jedoch die bisher üblichen Methoden aus leicht begreiflichen Gründen modificirt werden mußten.

Die angewandte Methode besteht inFolgendem: Nachdem in dem Kölbchen Fig. VI eine genügende Menge der Flüssigkeit condensirt ist, entfernt man die Kältemischung und ersetzt dieselbe durch ein Wasserbad von einer Temperatur, bei welcher die Flüssigkeit ziemlich lebhaft Dampf entwickelt. Wenn man annehmen kann, daß der größte Theil der atmosphärischen Luft und des freien Chlors verdrängt sei, schließt man das Röhrchen a mit einem eingeschliffenen, mit concentrirter Schwefelsäure befeuchteten Glasstopfen oder einem Glashahn, verbindet das andere Röhrchen mit dem an der erweiterten Stelle mit Chlorcalcium gefüllten Rohre b und läßt so lange Gasblasen durch das Wasser im Rohre c gehen, bis man vermuthen kann, daß alle atmosphärische Luft und mit derselben alles freie Chlor aus dem Apparat verdrängt sei. Nun läßt man langsam Eiswasser in das Wasserbad fließen, während die Rührvorrichtung auf und ab bewegt wird und beobachtet durch Fernröhre das Thermometer im Wasserbad und den Stand der Flüssigkeit im Rohre b. Wenn sich das Volumen des Dampfes im Apparat bei gleich bleibender Temperatur des Bades während mehrerer Minuten nicht mehr ändert, liest man Thermometer- und Barometerstand ab und bestimmt die Niveaudifferenz des Wassers im innern und äußern Rohr, wenn eine solche vorhanden.

Um sich zu überzeugen, ob wirklich alle Luft und alles freie Chlor aus dem Apparat verdrängt wurde, läßt man

warmes Wasser in das Bad fließen, bewirkt dadurch lebhaftes Austreten von Gasblasen, kühlt wieder ab und beobachtet die Temperatur für den vorigen Druck.

Es braucht kaum bemerkt zu werden, daß die Lufttemperatur höher sein muß als die Temperatur, für welche die Tension des Dampfes bestimmt werden soll.

Diese Methode dürfte zunächst auf Bedenken stoßen und zwar verschiedener Art. Es fallen aber hier zunächst jene Bedenken weg, welche gegen die von Arago und Dulong angewandte Methode erhoben wurden, weil in dem gegebenen Falle die Temperatur der Luft höher ist als die Temperatur des Dampfes im Kölbchen und somit ein Druckgefälle außerhalb des Wasserbades, wenigstens in dem zwischen dem Bade und dem Chlorcalcium befindlichen Theil des Dampfes nicht vorhanden sein kann.

Complicirter gestalten sich die Verhältnisse in dem Rohr zwischen Chlorcalcium und Wasser und man könnte versucht sein, ein Druckgefälle hier zu vermuthen. Sieht man zunächst von Bewegungsvorgängen ab, so muß man sich den Zustand in diesem Theil des Rohres, da bei gleich bleibender Temperatur nach einiger Zeit Druck und Volumen sich nicht mehr ändern, so denken, daß die Summe der partiären Drucke in jedem Theil des Rohres gleich ist der Tension im Kölbchen, während der partiäre Druck des Wasserdampfes von der Oberfläche des Wassers bis zum Chlorcalcium abnimmt, wo er gleich Null wird.

Dabei diffundirt aber fortwährend Wasserdampf vom Wasser zum Chlorcalcium. Da jedoch in diesem stationären Bewegungszustand die Bewegung selbst jedenfalls eine sehr langsame ist, so kann das dadurch bewirkte Druckgefälle, wenn ein solches überhaupt vorhanden, nur einen verschwindend kleinen Werth haben.

Demgemäß muß der über der Oberfläche des Wassers herrschende Druck gleich sein der Dampftension im Kölbchen.

Die Tensionsbestimmung für flüssige, aus Euchlorin condensirte Unterchlorsäure ergab folgende Zahlen :

Lufttemperatur 15,0°;		Barometer 725,7 MM.;
Temperatur des Wasserbades		Tension
1)	8,7°	725,7
2)	9,5	740 (ungefähr).

Nach neuerlichem Austreiben von Dampf- und Wiederabkühlen

3)	8,7°	725,7°.
----	------	---------

Um nicht ein kostbares Thermometer in Gefahr zu bringen, wurde zu diesem Versuch ein ordinäres, in ganze Grade getheiltes Thermometer verwendet, dessen Null- und Siedepunkt controlirt worden waren.

Es sind übrigens bereits die Vorbereitungen zu genaueren Tensionsbestimmungen und zwar innerhalb größerer Temperaturintervalle getroffen.

Um die Brauchbarkeit der Methode zu prüfen, wurden Tensionsbestimmungen mit Chloräthyl und eine directe Bestimmung des Siedepunctes der Flüssigkeit für denselben Druck ausgeführt. Hierbei wurde ein sehr empfindliches Normalthermometer in $\frac{1}{10}$ Grad getheilt angewendet.

Gereinigtes und getrocknetes Chloräthyl.

Temperatur des Wasserbades (corr. bezüglich der Verschiebung des Nullpunktes am Thermometer)		Tension (Quecksilbersäule von 0° C.)
1)	11,5°	725,9

Chloräthyl von derselben Darstellung, nochmals durch Wasser und wiederholt durch Chlorcalciumröhren geleitet :

2)	11,1°	724,3
----	-------	-------

Nach Austreiben von Dampf und Wiederabkühlen :

3)	11,2°	724,3
----	-------	-------

Die directe Bestimmung des Siedepunctes (Kugel des Thermometers über der lebhaft kochenden Flüssigkeit) ergab 11,1°.

Aus dieser Untersuchung ergibt sich demnach :

- 1) Die Bestätigung der von H. D a v y und von G a y - L u s s a c aus ihren Versuchen gefolgerten Zusammensetzung der Unterchlorsäure.

Das Moleculargewicht der gasförmigen Substanz, dasjenige des Wasserstoffs $H_2 = 2$ gesetzt, ist $= 67,29$ und deren Molecularformel ist ClO_2 .

- 2) Der Siedepunkt der flüssigen Unterchlorsäure liegt bei $+ 9^\circ C.$ und nicht bei 20 oder gar 32° .
- 3) Das Euchlorin ist ein Gemenge und besteht nur aus ClO_2 und freiem Chlor. Die relativen Mengen dieser Substanzen wechseln je nach der Art der Darstellung.
- 4) Millon's Schlüsse auf die Existenz einer Verbindung Cl_6O_{13} beruhen auf irrigen Voraussetzungen.

Die Untersuchung wird fortgesetzt mit Rücksicht auf die Eigenschaften der Unterchlorsäure. Auch denke ich dieselbe auf das Anhydrid der chlorigen Säure auszudehnen.

Schließlich spreche ich hier meinem Assistenten, Herrn Gustav Schacherl, welcher mir bei diesen mühevollen und gefährlichen Versuchen vorzügliche Dienste leistete, meinen besten Dank aus.

Graz, am 18. März 1875.