XII. *Ueber Auffindung kleiner Mengen von Chlormetallen in grossen Mengen von Brom- und Jodmetallen; von Heinr. Rose.*

Es ist sehr leicht, kleine Mengen sowohl von auflöslichen, Jodmetallen als auch selbst von Brommetallen in grossen Mengen von Chlormetallen zu entdecken. Bei weitem schwerer ist es indessen umgekehrt, in grossen Mengen von Brom- oder Jodmetallen sehr kleine Mengen von Chlormetallen aufzufinden, Sowohl Jodkalium als auch Bromkalium und Bromnatrium kommen jetzt im Handel vor, und können aus Fabriken bezogen werden. Es ist daher nöthig, sie vor der Anwendung einer Prüfung hinsichtlich ihrer Reinheit zu unterwerfen.

Bei der Prüfung eines aus einer chemischen Fabrik bezogenen Bromnatriums, das zu wissenschaftlichen Untersuchungen angewandt werden sollte, bei denen jede Spur von Chlor sorgfältig vermieden werden mußte, stiefs ich auf grosse Schwierigkeiten, und erst nach mannigfaltigen Untersuchungen, die alle nicht ihren Zweck erfüllten, gelang es mir, sehr kleine Mengen von Chlornatrium im Bromnatrium aufzufinden.

Wird Bromnatrium mit einem Ueberschusse von chromsauren Kali gemengt und das Gemenge mit concentrirter Schwefelsäure einer Destillation unterworfen, so entwickelt sich nur reines Brom, das in einem Ueberschusse von Ammoniak sich zu einer völlig farblosen Flüssigkeit auflöst ¹⁾. Behandelt man auf gleiche Weise Chlornatrium, so erhält man bekanntlich chromsauren Chromchlorid, dessen Farbe zwar sehr viel Aehnlichkeit mit der des reinen Broms hat, das aber, in Ammoniak aufgelöst, eine stark gelb gefärbte Flüssigkeit bildet, in

1) Poggendorff's Annalen Bd. XXVII S. 575.

welcher man durch die gewöhnlichen Reagentien die Gegenwart der Chromsäure leicht entdecken kann.

Um ein Brommetall auf Chlormetall zu prüfen, menge man es daher im gepulverten Zustand mit einem Ueberschusse von gepulverten einfach oder zweifach chromsauren Kali, und schütte das Gemenge durch den Tubulus in eine kleine tubulirte Retorte, welche man mit einer Vorlage mittelst eines Korkes verbunden hat. In der Vorlage befindet sich eine hinreichende Menge von Ammoniakflüssigkeit. Man gießt darauf durch den Tubulus einen Ueberschuß von concentrirter, am besten rauchender Schwefelsäure, und erwärmt die Retorte. Man hat nur darauf zu sehen, daß Ammoniak in der Vorlage in Ueberschuß vorhanden sey, und kann dann selbst mit sehr kleinen Mengen arbeiten. Es ist selbst nicht einmal rathsam, große Quantitäten anzuwenden, weil in diesem Falle durch starkes Aufschäumen ein Uebersteigen des Inhalts der Retorte erfolgen könnte.

Bei Anwendung von nur 0,012 Grm. Chlornatrium, gemengt mit 0,640 Grm. Bromnatrium, bekam ich schon Anzeigen von Chromsäure im Ammoniak, doch in diesem Falle noch nicht durch gelbe Färbung desselben, sondern erst dadurch, daß ich die ammoniakalische Auflösung bis zur Trockniss abdampfte, und den geglühten Rückstand mit Phosphorsalz auf Kohle der Löthrohrflamme unterwarf. Bei größeren angewandten Mengen würde ich aber auch bei einem noch geringeren Verhältniß von Chlornatrium zum Bromnatrium eine gelbliche ammoniakalische Auflösung erhalten haben. — 0,053 Grm. Chlornatrium, gemengt mit 0,580 Grm. Bromnatrium, gaben eine deutlich gelb gefärbte ammoniakalische Flüssigkeit. Wurde die Menge des Chlornatriums noch vermehrt, so wurde dieselbe stärker gelb ¹).

1) Durch die beschriebene Methode zeigte sich ein nicht unbedeutender Chlorgehalt in einem Bromnatrium, welches aus einer chemischen Fabrik erhalten worden war.

Ich hoffte diese Methode anwenden zu können, um quantitativ mittelbar durch die erhaltene Chromsäure die Menge des Chlors in einem Gemenge von Chlor- und Brommetall bestimmen zu können. Ich hatte deshalb einige Versuche unternommen, aber die Resultate derselben waren meiner Erwartung durchaus ungünstig.

Bei der Bildung des chromsauren Chromchlorids entwickelt sich eine bedeutende Menge von Chlor. Ich hoffte, daß bei einem Ueberschuß von chromsauren Kali und Schwefelsäure gegen das Chlormetall das freie sich entwickelnde Chlorgas in einem bestimmten Verhältniß zum Chlor im chromsauren Chromchlorid stehen würde, und daß es dann leicht seyn müßte, aus der erhaltenen Menge von Chrom die des Chlors zu berechnen. Indessen bei zwei Versuchen, die mit gleicher Genauigkeit ausgeführt wurden, erhielt ich so verschiedene Mengen von Chrom, daß daraus unzweideutig hervorging, daß jene beide Mengen von Chlor in keinem bestimmten Verhältnisse zu einander stehen konnten. Bei einem Versuche erhielt ich, nachdem die erhaltene Chromsäure in Chromoxyd verwandelt worden war, 0,136 Grm. Chromoxyd aus 0,820 Grm. Chlornatrium, während in einem zweiten Versuche 1,223 Grm. Chlornatrium nur 0,327 Chromoxyd gaben ¹).

- 1) Bei meiner Untersuchung des Wassers des Elton-Sees im asiatischen Rußland (Poggendorff's Annalen, Bd. XXXV S. 169) konnte ich in demselben nicht mit Sicherheit einen Bromgehalt angeben, weil mir zu kleine Mengen des Wassers zu Gebote standen. Ich mußte die Untersuchung auf Brom fast darauf beschränken, daß ich das bei den Analysen erhaltene Chlorsilber in einer Atmosphäre von Chlorgas schmolz, wodurch weder eine Gewichtszunahme noch eine Entwicklung von Brom bemerkt werden konnte. Später indessen theilte der so rühmlichst bekannte Chemiker Hr. Hermann in Moskau dem Herausgeber dieser Annalen mit, daß das Wasser des Elton-Sees allerdings Brom enthalte, und daß dasselbe sich auf die bekannte Weise durch Aether nach einem Zusatz von Chlorwasser auffinden liefse,

Wenn Jodkalium mit einem Ueberschusse von chromsauren Kali gemengt, mit Schwefelsäure erhitzt wird, so entwickelt sich nur Jod. Wenn ein Gemenge von Jodkalium mit Chlorkalium oder Chlornatrium auf gleiche Weise behandelt wird, so erhält man kein chromsaures Chromchlorid, sondern es entwickelt im Anfange Chlorgas, und später zeigt sich Joddampf, so daß sich kein Chlorjod bildet. Nur wenn die Menge des Chlormetalls sehr überwiegend ist, zeigt sich chromsaures Chromchlorid. Sind 12 Gewichtstheile Jodkalium mit 60 G.Th. Chlorkalium gemengt, so zeigt sich die ammoniakalische Flüssigkeit schon schwach gelblich gefärbt, was im hohen Grade der Fall ist, wenn gleiche Theile von Jod- und Chlorkalium angewandt werden. Sind aber 12 Th. Jodkalium mit 20 bis 30 Th. Chlorkalium gemengt, so erhält man keine Spur von Chrom in der ammoniakalischen Flüssigkeit.

Durch dieses sonderbare Verhalten ist es nicht möglich, einen Gehalt von Chlorkalium im Jodkalium auf die Weise zu entdecken, wie man ersteres im Bromkalium finden kann. Die beste Methode, Jodkalium auf kleine Mengen von Chlormetall zu untersuchen, ist nach meiner Ansicht folgende, die sich auf die schon von Gay-Lussac beobachtete große Schwerlöslichkeit des Jodsilbers in Ammoniak gründet: Man setzt zur Auflösung des Salzes so lange salpetersaure Silberoxydauflösung, als noch ein Niederschlag dadurch hervorgebracht wird, und darauf Ammoniak im Ueberschuss. Entsteht, nach Um-

eine Probe, welche ich freilich wegen Mangel an Material nicht anstellen konnte. Die quantitative Analyse des Wassers erleidet hierdurch indessen keine Aenderung, weil wir noch keine Methode kennen, durch welche sehr kleine Mengen von Brom quantitativ vom Chlor geschieden werden können, und die Menge des ersten doch so gering ist, daß das bei der Analyse erhaltene Chlorsilber, welches die ganze Menge des Broms enthalten mußte, sein Gewicht nicht veränderte, als es in Chlorgas geschmolzen wurde.

schütteln und Filtriren, in der filtrirten Flüssigkeit, durch Uebersättigung mittelst Salpetersäure, nur eine Opalisierung, so war das Jodkalium entweder ganz oder doch fast ganz rein von Chlormetall, dessen Gegenwart sich, nach der Uebersättigung durch Salpetersäure, durch einen Niederschlag von Chlorsilber zeigen würde.

XIII. *Ueber den aus mikroskopischen Kieselorganismen gebildeten Polirschiefer von Oran in Afrika; von C. G. Ehrenberg.*

(Aus den Berichten der K. Preuss. Academie der Wissenschaften.)

Die Mittheilungen über die fossilen Infusorien fahren fort ein rasches Wachsthum dieser Kenntnisse herbeizuführen ¹⁾. Wie Hr. Retzius die Aufmerksamkeit auf die nordische eßbare Infusorienerde gelenkt hat, welche Hr. E. in fast ganz gleicher Art neuerlich in einer Erde aus Liefland bei Kymmene Gård, mit noch zahlreicheren *Fichten-Pollen* untermischt, wieder gefunden, so wird durch Hrn. Agassiz, Correspondenten der Academie, dieselbe von Neuem fruchtbar auf den Polirschiefer von Oran geführt, welchen er als aus scheibenförmigen, sehr regelmäßig zelligen Körpern bestehend erkannte, und in dessen Mitte er Abdrücke eines von ihm benannten Fisches, der *Alosa elongata*, fand. Hr. Agassiz hat eine Probe dieser Substanz und mühsame, von Hrn. Schimper entworfene Skizzen der beobachteten zelligen Scheiben beigefügt, welche die Regel der Zellenordnung erläutern. Folgendes ist das Resultat weiterer Untersuchungen dieser Substanz von Hrn. Ehrenberg.

Der Polirschiefer oder Tripel aus Oran scheint darüber zu entscheiden, worüber man neuerlich sehr im

1) Annal. Bd. XXXVIII S. 213, Bd. XXXIX S. 101 u. Bd. XXXX S. 148. P.