VI.

Chemische Untersuchungen über die Chlorinsäure und ihre Verbindungen,

von

VAUQUELIN in Paris.

(Frei bearbeitet von Gilbert.) *)

1) *Bereitung der Chlorinsäure.*

Unter Chlorinsäure versteht man diejenige Verbindung von Sauerstoff mit Chlorine, welche noch vor Kurzem überoxygenirte Salzsäure genannt wurde. Das Verfahren, mittelst dessen man diese Säure erhält, gehört Herrn Chenevix, und ist von Herrn Gay-Lussac vervollkommenet worden **).

*) Nach zwei Aufsätzen in den *Annal. de Chim.* t. 93 u. 94., welche unsere bisher noch sehr mangelhafte Kenntniss von der Chlorinsäure (überoxygenirten Salzsäure) und deren Salze bedeutend erweitert, wenn gleich die Entdeckung der oxygenirten Chlorinsäure und einer zweiten neuen Verbindung der Chlorine mit Sauerstoff, die Herr Graf Friedr. von Stadion in dem vorigen Stücke dies. *Annal.* S. 197. bekannt gemacht hat, hier nochmals ein reiches Feld zu neuen und berichtenden Forschungen zu öffnen scheint. *Gilb.*

**) *Annal. de Chim.* t. 91. [in diesen *Annalen* B. 48. S. 330. Herrn Gay-Lussacs Reclamation gegen diese Stelle hat man oben S. 225. gefunden. *Gilb.*]

Man leitet Chlorin-Dampf *) in ein Gefäß, worin Baryt in Wasser zerrührt ist, bis sich der Baryt völlig aufgelöst hat, filtrirt die Flüssigkeit und kocht sie dann über phosphorsaurem Silber. Dieses zersetzt das Chlorin-Baryum (salzsauren Baryt) und es entstehen dadurch zwei unauflösliche Salze, nemlich phosphorsaurer Baryt und Chlorin-Silber **). Wird die Flüssigkeit von salpetersaurem Silber nicht getrübt, so hat man genug phosphorsaures Silber genommen; zuviel aber, wenn Chlorin-Wasserstoffsaure (Salzsaure) sie fällt. Man thut

*) So nennt Herr Vauquelin, wahrscheinlich nach Analogie mit dem Jodine-Dampf, das überoxygirt-salzsaure Gas, welches jedoch mehr Ansprüche an die Benennung Gas als Dampf zu haben scheint. *Gilb.*

**) Herrn Chenevix Untersuchung, über die oxyg. und die überoxygen. Salzsaure und ihre chemischen Verbindungen, findet man nach meiner freien Uebersetz. in diesen Annal. J. 1803. B. 12. S. 416., und dort ist S. 430. dieses sein Verfahren umständlich beschrieben. Das Wasser über dem Baryt muß heiß seyn, und während des Durchströmens der Chlorine heiß erhalten werden. Das chlorinsaure Baryt und das Chlorin-Baryum (überoxygirt-salzsaurer und salzsaurer Baryt) die sich dabei bilden, haben eine fast gleiche Auflöslichkeit, und sind durch KrySTALLISATION nicht zu trennen. Das phosphorsaure Silber, worüber die Auflösung beider gekocht wird, zersetzt bloß das Chlorin-Baryum (salzsauren Baryt,) und zwar sind die beiden dadurch entstehenden Producte, das Chlorin-Silber und der phosphorsaure Baryt, beide im Wasser unauflöslich und fallen zu Boden, während der chlorinsaure Baryt unzersezt und aufgelöst bleibt,

Gilbert.

daher gut, ein wenig von der Baryt-Auflösung zurück zu behalten, um mit ihr dieses rückständige Silber abzuscheiden, und es dahin zu bringen, daß in der Flüssigkeit nichts als chlorinsaurer Baryt zurückbleibe. Um mit weniger phosphorsaurem Silber auszureichen, kann man aus der Baryt-Auflösung, bei mäßigem Abdampfen, das Chlorin-Baryum (salzsauren Baryt) krystallisiren lassen; man verliert dabei keine bedeutende Menge chlorinsauren Baryts, denn dieser ist auflöslicher als das Chlorin-Baryum *).

- *) Die Zersetzung des Chlorin-Baryum durch das phosphorsaure Silber geht sehr langsam vor sich. Um sie zu beschleunigen, rath Herr Chenevix ein wenig Essigsäure hinzuzufügen, und da es meine Absicht war, eine große Menge von Chlorinsäure zu bereiten, um ihre Verbindungen mit andern Körpern zu studiren, so befolgte ich anfangs diesen seinen Rath. Die Wirkung ging nun, besonders als ich ein wenig Wärme zu Hülfe nahm, mit der größten Leichtigkeit vor sich. Nach sorgfältigem Abscheiden dampfte ich den in der Flüssigkeit aufgelöst bleibenden chlorinsauren Baryt bis zur Trockniß ab, löste ihn wieder auf in Wasser, setzte einen Theil dieser Auflösung bei Seite, und zersetzte den übrigen Theil der Auflösung durch Schwefelsäure. Mit der so erhaltenen Chlorinsäure habe ich viele der weiterhin zu beschreibenden Verbindungen hervorgebracht. Den zurückbehaltenen Theil der Auflösung dampfte ich ab und ließ ihn krystallisiren, trocknete einen Theil davon, um die Menge des Krystallwassers zu bestimmen, und zersetzte dann in der Hitze 2 Grammes davon in einem Platintiegel, um durch den Gewichtsverlust den Sauerstoff-Gehalt zu bestimmen. Sie hatten noch nicht lange am Feuer gestanden, so erfolgte eine Detonation mit

Will man die Chlorinsäure einzeln und rein darstellen, so muß man, wie Herr Gay - Lussac zuerst gelehrt hat, dieser Auflösung des chlorinsäuren Baryt allmählig Schwefelsäure zusetzen, die zuvor mit dem 5 bis 6fachen ihres Gewichts an Wasser verdünnt worden ist. Und da es Schwierigkeit macht, den Zeitpunkt genau zu treffen, wenn man genug hinzugefügt hat, um allen Baryt nieder zu

einem Knall, so stark als ein Flintenschuß, welche den sehr starken Platintiegel an mehreren Stellen nach einem Theil seiner Länge zerriss, den platten Boden desselben nach Außen konisch bog, den Deckel gegen das Gefäß eines Kamins mit solcher Kraft schleuderte, daß sich die Gestalt desselben ganz in ihm abdrückte, und von der der Ofen zerbrochen wurde. Mein Erstaunen nahm ab, als ich wahrnahm, wie der auf diese Art bereitete chlorinsäure Baryt sich auf einer glühenden Kohle verhielt: er verpuffte nicht, wie das gewöhnlich bereitete chlorinsäure Kali, sondern detonirte schnell und laut, selbst auf Stellen der Kohle, die nicht zu brennen schienen. Und gerade so verhielt sich chlorinsäures Kali, das ich unmittelbar aus meiner Chlorinsäure und aus Kali zusammensetzte. Die Ursache davon ist eine Beimengung von essigsaurem Baryt. Die Wirkung der Essigsäure ist nemlich nicht bloß darauf beschränkt, das phosphorsaure Silber aufzulösen, sondern sie zersetzt auch einen Theil des chlorinsäuren Baryt, indem sie die Säure desselben austreibt oder zerlegt. Man darf daher keine Essigsäure bei der Bereitung der Chlorinsäure anwenden; denn die Säure, welche man mittelst ihrer erhält, ist nicht rein, [enthält Essigsäure;] eben so wenig sind es die Verbindungen, die man mit derselben macht, und mit ihnen zu arbeiten ist gefährlich.

schlagen, so muß man etwas chlorinsauren Baryt zurückbehalten, um damit die zu viel hinzu gesetzte Schwefelsäure abscheiden zu können, und so wechselsweise. Wird die Flüssigkeit nicht mehr getrübt, weder von Schwefelsäure, noch von dem chlorinsauren Baryt, so gießt man sie in ein langes cylindrisches Glas und läßt sie darin klar werden. Dann hebt man sie mit einem Heber (*pipette*) ab, gießt auf den Bodensatz Wasser, schüttelt ihn damit, hebt, nachdem er sich gesetzt hat, das Wasser wie zuvor ab, und fährt auf diese Weise fort, bis in dem Bodensatz keine Säure mehr ist *). Nach dem Trocknen des so erhaltenen schwefelsauren Baryts läßt sich aus dem Gewicht desselben auf die Menge der Chlorinsäure schließen, die in dem chlorinsauren Baryt enthalten war.

Der krytallisirte chlorinsaure Baryt enthält $6\frac{1}{4}$ Procent Wasser.

2) *Eigenschaften der Chlorinsäure.*

Die vorzüglichsten Eigenschaften der Chlorinsäure sind schon von Herrn Gay-Lussac in seiner schönen Arbeit über die Jodine bekannt gemacht worden.

Sie ist von weißer Farbe; schmeckt sauer und zusammenziehend; hat, wenn sie concentrirt und heiß ist, einen etwas stechenden Geruch; röthet die

*) Das Wasser, womit man den Schwefelsauren Baryt gewaschen hat, gieße man zusammen und concentrire es in einer Schale bei einer Wärme von 36 bis 40 ° C.

Lackmustinktur *); fällt aber weder das Silber, noch das Blei, noch das Queckfilber aus ihren Auflösungen in Salpetersäure; auch nicht den thierischen Leim, wie das die Chlorine thut.

In der Wärme verflüchtigt sie sich; dabei zerfällt sich aber ein kleiner Theil derselben in Chlorine und in Sauerstoff, wie Herr Gay-Lussac gefunden hat; und dann giebt sie mit salpetersaurem Silber einen geringen Niederschlag.

Herr Gay-Lussac hat ferner in seiner Abhandlung gezeigt, daß die Chlorinsäure von der Chlorin-Wasserstoffsäure, der Schwefel-Wasserstoffsäure und der schweflichen Säure zerlegt wird. Alle drei entziehen ihr Sauerstoff und bringen sie in den Zustand der Chlorine zurück. Die beiden ersten werden dabei selbst zu Chlorine oder Schwefel, und ihr Wasserstoff bildet mit dem Sauerstoff, den er der Chlorinsäure entzieht, Wasser. Die dritte

*) Herr Gay-Lussac sagt zwar, sie röthe die Lackmustinktur nicht, läßt man aber ein Lackmuspapier mehrere Tage (und nicht bloß einige Stunden) lang in der Säure, so wird man sich überzeugen, daß die Farbe desselben gänzlich zerstört wird, auch in einer Temperatur, welche nicht über 12 bis 15 ° hinausgeht, und in einem Zimmer, in das die Sonne nicht unmittelbar hinein scheint. Am schnellsten macht man die Farbe des Lackmuspapiers verschwinden, wenn man dieses in die Chlorinsäure taucht und es dann der Luft aussetzt. In dem Grade, als die Säure sich durch Verdunsten concentrirt, verschwindet die Farbe, und das Papier wird vollkommen weiß.

verwandelt sich in Schwefelsäure und macht die Chlorine frei *).

Die mit Sauerstoff gesättigten Säuren haben keine Einwirkung auf die Chlorinsäure.

3) Die chlorinsauren Alkalien **).

Chlorinsaures Kali. Die Chlorinsäure zersetzt kohlensaures Kali unter Aufbrausen, und ist die Säure hinlänglich concentrirt, so fällt das chlorinsaure Kali, so wie es sich bildet, zu Boden. Macht man die Verbindung in der Wärme, so erhält man es beim Erkalten schön krySTALLISIRT in viereckigen Blättchen. Das Salz stimmt mit dem sogenannten überoxygenirt salzsauren Kali, welches man durch das gewöhnliche Verfahren erhält, vollkommen überein.

*) Wenn man der Chlorinsäure gerade nur so viel Schwefelwasserstoff oder schweflige Säure zusetzen könnte, als hinreicht, den mit der Chlorine verbundenen Sauerstoff zu sättigen, so würde untrüglich die Chlorine frei werden. Aber fast immer setzt man von ihnen zu viel hinzu, und dann laßt sich die Abcheidung der Chlorine nicht wahrnehmen; denn kommen Schwefel und Chlorine mit einander und mit Wasser in Berührung, so zersetzen sie dieses, durch die Verwandtschaft des erstern zum Sauerstoff und der letztern zum Wasserstoff, und es bilden sich Schwefelsäure und Chlorin - Wasserstoffsäure [Salzsäure.]

**) Von dem *chlorinsauren Kalke*, über den die Leser vorzüglich Belehrung wünschen dürften (B. 19. S. 356.) sagt Herr Vauquelin in dieser ganzen Arbeit nichts.

Gilb.

Chlorinfaurer Strontian läßt sich aus kohlenfaurem Strontian bereiten; dieser letztere braust mit Chlorinsäure auf, und neutralisirt sie völlig. Der chlorinsaure Strontian schmeckt etwas stechend und zusammenziehend, und ist sehr auflöslich, selbst zerfließend, daher er nur krySTALLISIRT, wenn die Auflösung sehr concentrirt ist. Ich habe davon zu wenig gehabt, um die Gestalt der KrySTALLE bestimmen zu können. Auf glühenden Kohlen verpufft er sehr lebhaft mit einer schönen purpurfarbnen Flamme.

Chlorinfaures Ammoniak habe ich bereitet aus Chlorinsäure und aus basischem kohlenfauren Ammoniak. Es krySTALLISIRT in feinen Nadeln und scheint flüchtig zu seyn; denn 10 Theile des basischen kohlenfauren Ammoniaks haben mir ein Mal 4 Theile, ein andres Mal dagegen, als ich die Auflösung nicht abdampfen sondern bloß an der Luft verdunsten ließ, 10 Theile chlorinsaures Ammoniak gegeben. Dieses Salz hat einen sehr stechenden Geschmack, und auf einem heißen Körper blitzt es auf, wie das salpetersaure Ammoniak, doch mit rother Flamme, und, wie es mir scheint, in einer niedrigeren Temperatur. Wenn es in einer Retorte allmählig erhitzt wird, so zersetzt es sich plötzlich, und es steigt ein Dampf auf, der zwar die Farbe der salpetrigen Säure hat, jedoch Chlorine ist. Schüttelt man ihn mit Wasser, so verschluckt dieses die Chlorine und es bleibt Stickgas, das mit einer geringen Menge Sauerstoffgas (oder vielleicht mit oxydirtem Stickgas) vermenget ist, zurück. Der ge-

ringe Rückstand der Retorte besteht aus saurem salzsaurem Ammoniak. Es scheint, als ziehe der Wasserstoff des Ammoniaks den Sauerstoff der Chlorinsäure mächtiger an, als die Chlorine selbst, da bei diesem Hergang sich viel Chlorine und nur wenig Sauerstoff entbindet; doch vereinigt sich auch ein wenig Wasserstoff mit Chlorine, denn man findet auch ein wenig Chlorin-Wasserstoffsäure (Salzsäure) und Chlorin-Wasserstoffsaures Ammoniak (Salmiak.)

Chlorinsaures Natron habe ich gleichfalls durch Sättigen der Chlorinsäure mit trockenem basischem kohlensaurem Natron bereitet; 500 Theile des letztern haben mir 1100 Theile krySTALLISIRTES chlorinsaures Natron gegeben. Dieses Salz ist sehr auflöslich, und krySTALLISIRT daher nicht eher, als bis die Auflösung fast bis zur Syrupsdicke abgeraucht ist; dann aber schießt es in viereckigen Blättern an, ganz wie das chlorinsaure Kali. Wegen dieser grossen Auflöslichkeit hält es schwer, wenn man eine Natron-Auflösung mit Chlorine sättigt, dieses Salz von dem Chlorin-Natronium (Kochsalze) zu trennen; doch zerfließt es nicht an der Luft. Es verpufft auf glühenden Kohlen lebhaft, mit gelblichem Lichte, wobei es zu Kügelchen schmilzt. Es hat einen frischen etwas stechenden Geschmack. In der Destillation giebt es sehr viel Sauerstoffgas, das mit ein wenig Chlorine vermenget ist; der Rückstand dieser Destillation war sehr merklich alkalisch, obgleich ich das Salz nicht sehr stark erhitzte.

hatte, und es vor der Zersetzung vollkommen neutral war.

Chlorinsaurer Baryt krytallisirt in 4seitiger, rechtwinkligen Säulen, die sich mit einer auf den Kanten schief (manchmal auch senkrecht) stehenden Ebene endigen. Es schmeckt stechend und streng; erfordert bei 10 ° Wärme ungefähr 4 Theile Wasser, um aufgelöst zu werden, und ist in Alkohol unauflöslich. Eine von fremden Theilen reine Auflösung desselben in Wasser wird weder von salpetersaurem Silber, noch von Chlorin-Wasserstoffsäure (Salzsäure) getrübt. Ist der chlorinsaure Baryt recht trocken, so verliert er in der Hitze auf 100 Theile 39 Theile an Gewicht; so viel enthält er also an Sauerstoff. Was bei dieser Zersetzung in der Retorte zurück bleibt, löst sich in Wasser nicht ganz auf, und giebt eine Auflösung, die alkalisch ist, und einen Rückstand, der nach Waschen mit vielem Wasser von Salpetersäure unter Aufbrausen aufgelöst wird, und dieser dann die Eigenschaft ertheilt von Schwefelsäure und so auch von salpetersaurem Silber niedergeschlagen zu werden. Ein Theil der Basis des Salzes wird also bei der Zersetzung frei *).

*) Es scheint, daß dieselbe Wirkung bei allen chlorinsauren Salzen Statt findet, deren metallische Basis sich nicht nach mehreren Verhältnissen mit der Chlorine verbinden kann. Wenigstens nimmt man sie auch beim chlorinsauren Kali wahr, da es durch Hitze zersetzt, einen Rückstand läßt, welcher sehr merklich alkalisch ist. Sollte die Sättigungs-

Ich habe das Verhältniß des Sauerstoffs im Baryte durch die Menge des chlorinfauren Baryts zu bestimmen gesucht, welche aus einer gegebenen Menge dieses Metalloxyds gebildet wird. Aus 60 Grammen in Wasser zerrührtem Baryt, durch die sich hinlänglich viel Chlorine hatte durchsteigen lassen, um sie ganz im Wasser verschwinden zu machen, habe ich 11 Gramme chlorinfauren Baryt, und aus diesem durch Schwefelsäure 5,962 Gramme Chlorinsäure erhalten, die letztern nach der Menge des schwefelsauren Baryts, welcher sich dabei absetzt, berechnet. Diesem zu Folge müssen 100 Gramme *chlorinfaurer Baryt* bestehen aus 54 Gr. Säure und 46 Gr. Basis; ein zweiter Versuch gab mir 53 Gr. Chlorinsäure und 47 Gr. Baryt. — Ferner habe ich aus 11 Gramme chlorinfaurem Baryt, als ich sie in eine Retorte durch Hitze zersetzte, 4,229 Gr. *Sauerstoff*, oder auf 100 Theile ungefähr 39 Theile Sauer-

Capacität der Chlorine kleiner seyn als die der Chlorinsäure, oder sollte sich während der Operation Chlorin - Wasserstoffsäure entbinden? Da man jedoch annimmt, daß die Chlorine immer an einem Metall, die Chlorinsäure aber an einem Metalloxyd gebunden ist, so lassen sich die Sättigungs- Capacitäten beider nicht mit einander vergleichen. Veränderte indess sich nicht die Natur der Salzbasis während der Zersetzung der chlorinfauren Salze, so wurde die Capacität der Chlorine sehr viel größer seyn, als die der Chlorinsäure, weil diese sich fast auf $\frac{2}{3}$ ihres anfänglichen Gewichts reducirt, die Basis aber nie in einem solchen Verhältnisse reducirt wird.

stoff, d. i. in demselben Verhältniß, als aus dem chlorinsauren Kali, erhalten. Diesem zu Folge würden 60 Gramme *Baryt* nur 4,229 Gramme Sauerstoff in sich schliessen *), oder auf 100 Theile ungefähr 7 Theile Sauerstoff, welches dem von den Chemikern angenommenen Mischungs-Verhältniße des *Baryts* als *Baryum - Oxyd* keineswegs entspricht **). Ich habe dieselben Proceßse drei Mal vorgenommen; die Resultate wichen etwas von einander ab, hier ist aber nach dem gerechnet, welches die größte Menge des Sauerstoffs giebt. Die *Chlorinsäure* würde hiernach in 5,962 Grammen 3,877 Gr. Sauerstoff und 2,095 Gr. Chlorine, oder in 100 Theilen 65 Th. Sauerstoff und 35 Theile Chlorine enthalten, welches von Herrn Gay-Lussac's Bestimmung bedeutend abweicht ***).

*) Da bei Verwandlung der 60 Gr. *Baryt* durch Chlorine in Chlorin-Baryum und in 11 Gramme chlorinsauren *Baryt*, dieser letztere allen im *Baryt* vorhandenen Sauerstoff in sich schliessen, und ihn insgesammt in der Hitze, in welcher er sich wiederum in Chlorin-Baryum verwandelt, als Sauerstoffgas entweichen lassen mußte. *Gilb.*

**) Nach den Bestimmungen des Herrn Berzelins sind im *Baryte* mit 100 Theilen *Baryum* 11,696 Theile Sauerstoff verbunden; siehe diese *Annal. B. 38. S. 170.* *Gilb.*

**) Nach Herrn Gay-Lussac's Berechnung enthält die *Chlorinsäure* auf 100 Th. Chlorine 111,68 Th. Sauerstoff, oder besteht in 100 Thln. aus 47,24 Th. Chlorine und 52,76 Th. Sauerstoff. *Annal. B. 49. S. 524.* *Gilb.*

4) *Die chlorinsauren Queckfilber.*

Erstes chlorinsaures Queckfilber, (im *Minimo* der Oxydierung). Ich habe dieses Salz aus Queckfilberoxyd bereitet, welches ich aus salpeterfaurem Queckfilber im *Minimo*, durch ätzendes Kali niedergeschlagen und mit heißem Wasser gewaschen hatte. Als dieses Oxyd noch feucht war wurde allmählig immer mehr Chlorinsäure darüber gegossen, so wie die Auflösung vor sich ging; ehe jedoch die Sättigung vollständig erreicht war, schlug sich ein gelber krümliger Körper nieder, und als ich dann Oxyd bis zur völligen Sättigung der Säure hinzufügte, so fiel fast die ganze Verbindung in dieser Gestalt nieder. Die Flüssigkeit war nun farblos, und es war nur eine sehr geringe Menge von Salz in ihr noch aufgelöst. Die überschüssige Chlorinsäure scheint auf die neue Verbindung in dem Augenblicke, wenn sie sich bildet, einzuwirken und sie dadurch eine Zeit lang aufgelöst zu erhalten; hat die Verbindung einmal erst den festen Zustand angenommen, so vermag die Säure nicht sie wieder aufzulösen.

Das so erhaltene chlorinsaure Queckfilber hat eine grünlich-gelbe Farbe, die der des phosphorsauren Silbers sehr ähnlich ist; schmeckt wie die andern Queckfilber - Auflösungen, doch minder stark, und löst sich in kochendem Wasser ein wenig auf, wie der Queckfilber-Geschmack und die schwarzen Niederflüge solchen Wassers mit Al-

kalien, beweisen. Salpetersaure Silber-Auflösung trübt dasselbe nicht.

Um den Sauerstoff-Gehalt dieses Quecksilber-Salzes zu bestimmen, wollte ich 1 Gramm in einer nach Art einer Retorte gekrümmten Glasröhre durch Hitze zersetzen; aber immer, wenn ich mit dem Erhitzen anfang, erfolgte eine Explosion, welche den größten Theil des Salzes unzersetzt aus der Röhre heraus warf. Doch erhielt ich auf diese Art ein wenig Sauerstoff, und in der Röhre einen weißen Ueberzug, der aus ätzendem Sublimat bestand. Als ich kleine Mengen des Salzes in einen schwach erhitzten Platirlöffel warf, sah ich sie sehr deutlich detoniren mit rother Flamme und unter Aufsteigen eines weißen Rauchs, der ohne Zweifel ätzender Sublimat war; in dem Löffel blieb rothes Quecksilber-Oxyd zurück, das keine Salzsäure enthielt, da es in Salpetersäure aufgelöst salpetersaure Silberauflösung nicht trübte *).

Diese Beobachtung beweist, daß, um eine Detonation hervorzubringen, der Sauerstoff nicht immer an einem verbrennlichen Körper gebunden zu seyn braucht; es reicht hin, daß er sich hinlänglich schnell entwickle, wie das in diesem Fall offenbar geschieht.

*) Nach der neuen Lehre giebt es zwei Chlorin-Quecksilber, wie zwei Quecksilber-Oxyde, mit der einfachen und mit der doppelten Menge Chlorine bei derselben Menge von Quecksilber; das erstere ist veräusertes Quecksilber, das zweite ätzender Sublimat.

Aber warum bleibt nach der Zersetzung dieses chlorinfauren Queckfilbers Queckfilber - Oxyd im *Maximo* zurück, und warum entsteht nicht verflüchtigtes Queckfilber statt ätzenden Sublimats? Daß das chlorinfaure Queckfilber zu wenig Chlorine enthalte, als daß sich alles Queckfilber mit Chlorine in kleinster Menge verbinden könne, ist eine nicht zulässige Annahme; denn warum, enthielte es Queckfilber im Ueberschuß (wenn auch als Oxyd,) ätzender Sublimat entstehe, davon sieht man keinen Grund ab. Man würde dann annehmen müssen, daß Queckfilber - Oxyd, welches eine gegebene Menge von Chlorinsäure zu sättigen hinreicht, des Metalles mehr enthalte, als die in der Säure enthaltene Chlorine zu sättigen vermag, und daß aus diesem Grunde freies Queckfilber - Oxyd beim Zersetzen des chlorinfauren Queckfilber - Oxyds zurück bleibe. Wir werden aber weiter unten sehen, daß diese Wirkung von einer andern Ursache abhängt. Wenigstens ist so viel gewiß, daß ein Theil des Sauerstoffs der Chlorinsäure, oder vielmehr des den ätzenden Sublimat bildenden Queckfilbers, von dem Queckfilber - Oxyd zurückgehalten wird, weil er sich mit Sauerstoff gesättigt findet, welches zuvor nicht war *).

Dagegen lassen sich alle diese Wirkungen viel leichter folgendermaßen erklären, wobei man wei-

*) Es war nemlich in diesem chlorinfauren Queckfilber als Oxyd im *Minimo* vorhanden, und es bleibt als Oxyd im *Maximo* (rothes Oxyd) zurück. *Gilb.*

ter nichts annimmt, als daß die Zersetzung des chlorinfauren Queckfilbers und die dabei vorgehende Verflüchtigung des ätzenden Sublimats in einer niedrigeren Temperatur Statt finden, als die, welche erforderlich ist, um das Queckfilber-Oxyd zu zersetzen. Indem die Hitze die Chlorinfäure zerlegt, entweicht ihr Sauerstoff, ihre Chlorine aber tritt an den Theil des Queckfilber-Oxyds, welcher den ätzenden Sublimat bildet; dieser verflüchtigt sich, indem er sich erzeugt, und tritt den Sauerstoff, der an dem Queckfilber desselben gebunden war, dem übrigen Queckfilber-Oxyde ab, welches sich dadurch in das höchste Oxyd (im *Maximo*) verwandelt.

Bliebe hierbei der ätzende Sublimat mit dem Queckfilber-Oxyde lange in Berührung, so würde er wahrscheinlich wieder zersetzt und in verflüchtetes Queckfilber verwandelt werden. Um dieses durch einen Versuch zu prüfen, erhitzte ich in einer mit einer Kugel versehenen Röhre, eine abgewogene Mengung von ätzendem Sublimat und rothem Queckfilber-Oxyd. Der Sublimat stieg sehr bald in den obern Theil der Röhre herauf und das Oxyd blieb in der Kugel unverändert, bis es sich bei steigender Hitze zersetzte; nun entwich der Sauerstoff desselben und das Queckfilber, das in Dampfgestalt durch den ätzenden Sublimat hindurch stieg, verwandelte ihn ganz in verflüchtetes Queckfilber. Dieser Versuch schien mir über die Frage hinlänglich viel Licht zu verbreiten.

Zweites chlorinsaures Queckfilber (im *Maximo* der Oxydirung). Um dieses Salz zu bilden, erhitze ich Chlorinsäure mäßig über rothes, durch Feuer bereitetes Queckfilber-Oxyd. Die Verbindung beider geht leicht vor sich; ist im Wasser ziemlich auflöslich; hat einen sehr starken Geschmack, dem des ätzenden Sublimats ähnlich; krySTALLISIRT in kleinen Nadeln; giebt mit den Alkalien einen gelben Niederschlag; und ist immer sauer, besonders wenn man sie ohne Hülfe der Wärme erzeugt.

Als ich eine kleine Menge dieses Salzes in einer Glasröhre erhitze, ging verhältnißmäßig ziemlich viel Sauerstoff über, und zwar in zwei deutlich verschiedenen Zeiträumen; anfangs sehr schnell, dann hörte das Entbinden auf, und erfolgte erst wieder in einer sehr viel höheren Temperatur. In der Glasröhre blieb ein gelber Körper zurück, der aus wenig rothem Queckfilber-Oxyd, aus ätzendem Sublimat und aus verflüchtigtem Queckfilber zusammengesetzt war, und nach dem ersten Aufhören der Gasentbindung wahrscheinlich bloß aus ätzendem Sublimat und rothem Oxyd bestand, bis in sehr erhöhter Hitze das letztere sich zu zersetzen anfang und einen Theil des Sublimats in verflüchtigtes Queckfilber umstaltete. Wenigstens finden sich, wenn man die Operation beendigt so bald das Sauerstoffgas zum zweiten Mal erscheint, ätzender Sublimat und rothes Oxyd getrennt, wenn man da-

gegen mit dem Erhitzen fortfährt, blos verflüchtetes Quecksilber *).

5) *Chlorinsaures Zink.*

Chlorinsäure und Zink. Der Zink wird ohne Aufbrausen und ohne Gasentbinden von der Chlorinsäure aufgelöst **). Entweder geht also dabei gar keine Zersetzung des Wassers vor sich, oder der Wasserstoff des Wassers vereinigt sich mit dem Sauerstoff der Säure. Das erstere ist das Wahrscheinlichere, da kein Grund abzusehen ist, warum der Wasserstoff den Sauerstoff des Wassers verlassen und sich mit dem der Säure verbinden sollte. Die Auflösung giebt mit salpeterfaurem Silber (womit Chlorinsäure sich nicht trübt) einen reichlichen Niederschlag. Wird sie abgedampft, so erhält man ein Salz, welches zusammenziehend, ungefähr wie die andern Zinksalze schmeckt, ausnehmend auflöslich ist und sich nur sehr schwer krySTALLISIRT.

Wie haben wir aber diese Verbindung zu betrachten? Besteht sie aus *oxydirtem* Zink und *Chlorine*? Dann müßte aller Sauerstoff der Säure an

*) Wären die Mengen, worin jede Säure sich mit den Oxyden verbindet, der Sauerstoff-Menge dieser letztern proportional, so müßte das chlorinsaure Quecksilber im Maximo, wenn es durch Hitze zerlegt wird, sich ganz in ätzenden Sublimat verwandeln; dieses ist aber nicht der Fall.

**) Herr Gay-Lussac sagt, es entbinde sich dabei Wasserstoffgas; wahrscheinlich enthielt seine Chlorinsäure Spuren von Schwefelsäure.

den Zink getreten seyn, wogegen das folgende Verhalten zu sprechen scheint. Das Salz detonirt auf glühenden Kohlen, wie die chlorinsauren Salze, und zwar mit einem schönen gelblich-grünen Lichte, dem des verbrennenden Zinks gleich. Wäre also aller Sauerstoff mit dem Zink verbunden, so müßte ein Theil des Zinkoxyds in einer sehr mäßigen Hitze von den Kohlen zersetzt werden; ein solches Zinkoxyd kennen wir aber nicht. Sollte sich daher nicht dieses Salz für ein *Doppelsalz* aus Chlorinsäure, Chlorine und Zinkoxyd, oder für eine *Mengung* zweier Salze, oder vielleicht für eine Vereinigung von Zink mit dem Chlorin - Oxyde [Euchlorine] nehmen lassen?

Ich erhitzte ein wenig von der Auflösung des Zinks in Chlorinsäure, nachdem sie bis zur Syrupsdicke abgedampft worden, in einem mit einer gekrümmten Röhre versehenen fiolenartigen Medicinfläschchen. Sie gab ziemlich viel Sauerstoffgas, das mit Chlorine vermennt war, und es blieb in dem Fläschchen ein weißer Körper zurück, von dem sich nur ein Theil im Wasser auflöste. Das Auflösliche war gewöhnlicher Chlorin-Zink [salzsaurer Zink], das Unauflösliche basischer Chlorin-Zink, da es in Salpetersäure aufgelöst, salpetersaures Silber reichlich fällte.

Dieser Versuch bestätigt ganz gut meine Meinung von dem Zustande der Verbindung der Bestandtheile dieses Salzes. Warum entbindet sich aber unter diesen Umständen Chlorine, und warum

nicht aus der Verbindung des Zinks mit Chlorine, die man durch Chlorin-Wasserstoffsäure gemacht hat.

Chlorinsäure und Zinkoxyd. Kohlen-saurer Zink löst sich in Chlorinsäure unter Aufbrausen auf; doch hält es schwer, die Säure in niederer Temperatur mit Zinkoxyd, besonders wenn es trocken ist, zu sättigen. Die Auflösung schmeckt sehr zusammenziehend. Als ich sie bis zur Syrupsdicke abdampfte, krySTALLisirte sie, und zwar, wie es mir schien, in Octaedern (*octaèdres surbaissés*). Eine Auflösung dieses Salzes in Wasser fället das salpetersaure Silber nicht, wie das die des Salzes thut, welches aus Zink und Chlorinsäure gebildet worden. Es verpufft auf glühenden Kohlen mit gelblichem Lichte, ohne Detonation oder Explosion, und läßt einen gelblichen Rückstand. Gießt man Schwefelsäure auf dieses Salz, so wird es orangeroth und braußt ein wenig auf, wobei sich ein der salpetrigen Säure ähnlicher Geruch verbreitet; die so entstandene Mengung von Schwefelsäure und chlorinsau-rem Zink fället, nachdem man sie mit Wasser verdünnt hat, den salpetersauren Zink nicht, welches beweist, daß keine Chlorine frei geworden, und also Chlorinsäure dabei nicht zer-
setzt worden ist.

Chlorine und Zinkoxyd. Nachdem ich 15 Gramme kohlen-sauren Zink im Wasser zerrührt hatte, trieb ich Chlorin-Dampf bis zum Uebermaafs hindurch. Sobald die Chlorine hinlänglich im Wasser verdichtet war, löste sich der Zink unter Aufbrau-

fen auf, und es blieben nur einige Spuren von Eisenoxyd, welches dem kohlenfauren Zink zufällig beigemengt war, unaufgelöst zurück. Die filtrirte und bis zur Honigdicke abgerauchte Auflösung war ohne Farbe und ohne Geruch, ließ sich aber nicht bis zur Trockniß abdampfen, ohne daß ein Theil des Salzes sich zersetzte. Aus der eingedickten Auflösung schossen beim Erkalten sehr feine Nadeln an, die an der Luft schnell Feuchtigkeit einlogen und bis zur Dünneflüssigkeit zerfloßen.

Ich habe die eingedickte Auflösung in einer Retorte erhitzt, vor welche eine Röhre mit einer Kugel vorgelegt war. Zuerst ging eine helle, farblose Flüssigkeit über, dann ein Gas, das aus gleichen Raumtheilen Chlorine und Sauerstoffgas bestand. Die in der Kugel der Röhre verdichtete Flüssigkeit enthielt Chlorine, Chlorin - Wasserstoffsäure und ein wenig Zink. In der Retorte blieb eine gelbe, undurchsichtige Masse zurück, von der sich ein Theil unter Erhitzen im Wasser auflöste. Dieser aufgelöste Theil bestand aus gewöhnlichem Chlorin-Zink. Was sich nicht auflöste, war weiß, krümelich, von wenig Geschmack, machte geröthete Lackmustinktur blau, war aber nicht vollkommen unauflöslich, denn Wasser, das darüber gekocht worden war, trübte salpeterfaures Silber und gab mit Alkalien einen Niederschlag; es schienen mir wenigstens 400 Theile Wasser nöthig zu seyn, um 1 Theil völlig aufzulösen. In Salpetersäure zergeht diese Masse augenblicklich, und die Auflösung giebt

mit salpeterfaurem Silber und mit den kohlenfauren Alkalien reichlichen Niederschlag. Sie ist folglich basischer Chlorine - Zink (*sous - chlorate de Zinc*) *).

Dafs bei dem Erhitzen der Verbindung, welche durch Einwirken von Chlorine auf Zinkoxyd entstanden war, Sauerstoffgas überging, scheint zu beweisen, dafs sich chlorinsaures Zinkoxyd und Chlorin - Zink gebildet haben. Beide Salze sind gleich auflöslich, und also nicht durch KrySTALLISIREN von einander zu trennen; das Verhältnifs, worin beide vorhanden sind, läfst sich daher nur aus der Menge des sich entbindenden Sauerstoffs bestimmen. Wie es scheint, verläfst ein Theil der Chlorine die Verbindung in einer sehr mässigen Wärme, denn die Chlorine, welche ich erhielt, war nicht frei, bevor die Wärme auf die Verbindung einwirkte; und wahrscheinlich war dieses der Grund, warum der Rückstand basischen Chlorin - Zink enthielt. Diese Wirkungen finden bei Mengungen von chlorinsauren Alkalien und ihren Chlorin - Metallen nicht Statt. Die Erzeugung einer ziemlich bedeutenden Menge von Chlorin - Wasserstoffsäure weifs ich mir nicht zu erklären, man wolle denn annehmen, es sey Wasser zerfetzt worden; dann würde aber

*) D. h. Zink mit weniger Chlorine als in dem gewöhnlichen Chlorine - Zink verbunden, und so genannt nach der Analogie mit den basischen Salzen, welche im Verhältnifs mit der Salzbasis weniger Säure, als das neutrale Salz, enthalten.

nicht aller Sauerstoff, der sich in dem Veruche entband, der Chlorinsäure angehören.

Chlorin-Wasserstoffsäure und Zink. Um zu untersuchen, ob auch dasjenige Salz, welches man durch Auflösen von metallischem Zink in Chlorin-Wasserstoffsäure erhält, in der Hitze Chlorine entbinde und sich in basischen Chlorin-Zink verwandle, habe ich etwas von der Auflösung möglichst eingedickt und dann in einem schicklichen Apparate erhitzt. Ich erhielt aber auch nicht ein Atom Chlorine, sondern blos Chlorin-Zink mit Ueberschuß an Säure, und als Rückstand basischen Chlorin-Zink, der mit einer Spur von Eisen vermenget war.

Das durch Auflösen von Zinkoxyd in Chlorine, und das durch Auflösen von metallischem Zink in Chlorin-Wasserstoffsäure entstehende Salz, sind also in einem verschiedenen Zustande. Und dieses scheint anzuzeigen, daß im erstern ein Theil der Chlorine geradezu mit dem Zinkoxyde, im zweiten aber das Zinkoxyd mit Chlorin-Wasserstoffsäure verbunden ist.

6) *Chlorinsäures Eisen.*

Chlorinsäure und Eisen. Chlorinsäure löst Eisen schnell auf, ohne Entbinden von Wasserstoffgas und unter sehr merklichem Erwärmen. Die Auflösung hat anfangs eine grünliche Farbe und einen zusammenziehenden Geschmack, bald aber wird sie roth, auch ohne daß die Luft sie berührt, und ob-

gleich Eisen in ihr im Ueberschuß vorhanden ist, welches dabei in den Zustand des rothen Oxyds übertritt und sich stark und fest an die Wände des Gefäßes anlegt, in welchem die Operation vor sich geht. Die Auflösung wird gleich anfangs von Alkalien grün niedergeschlagen, und Galläpfeltinktur färbt sie kaum; wenn sie aber roth geworden ist, so geben Alkalien mit ihr einen rothen Niederschlag und wird sie von Galläpfeltinktur und von blausaurem Kali grün gefärbt. Sie fället salpetersaure Silber-Auflösung.

Beim Abdampfen wird die Auflösung des chlorinsäuren Eisens gallertartig, dem geronnenen Blute durch seine Farbe ähnlich, nach dem Trocknen aber halb durchsichtig, und löst sich dann noch im Wasser, wenigstens dem größten Theile nach, auf. Das Salz verpufft nicht auf glühenden Kohlen, wie der auf dieselbe Weise bereitete chlorinsäure Zink; welches zu beweisen scheint, daß aller Sauerstoff an das Eisen getreten ist, und daß also dieser Körper eine Verbindung von *Chlorine* mit *oxygenirtem Eisen* ist.

In der Hitze entbindet sich aus diesem Salze kein Sauerstoffgas, wohl aber Chlorine, die sich durch den Geruch, und dadurch, daß sie Lackmuspinktur entfärbt, zu erkennen giebt. Auch entwickelt sich eine Säure von einem sehr stechenden Geschmack; ich hatte davon zu wenig, um zu bestimmen, ob es Chlorinsäure, oder Chlorin-Wasserstoffsäure ist. Als Rückstand bei der Destillation

bleibt sehr viel rothes Eisenoxyd und gewöhnliches Chlorin-Eisen.

Ich glaube hieraus folgern zu dürfen: 1) daß wenn man chlorinfaures Eisen im *Minimo* der Oxydierung trocken erhalten könnte, es auf glühenden Kohlen verpuffen würde. 2) Daß der aus dem Metall bereitete chlorinfaure Zink aus dem Grunde auf glühenden Kohlen verpufft, weil die Menge von Zink, welche die Chlorine der Chlorinsäure sättiget, nicht allen Stuerstoff derselben zu sättigen vermag, indess eine Menge von Eisen, welche die Chlorine der Chlorinsäure sättigt, allen Sauerstoff derselben einschlürfen kann. 3) Daß im Augenblick, wenn die Chlorinsäure auf das Eisen einwirkt, sich zwei Salze bilden, wie bei dem Zink, die sich aber bald zu einem reduciren, welches eine Verbindung von *Chlorine* mit *Eisenoxyd* im *Maximo* ist.

Chlorinsäure und Eisenoxyd. Ich ließ über Eisenoxyd im *Maximo*, das eben erst aus einer Auflösung niedergeschlagen und gewaschen worden war, Chloringas in großem Uebermaafs fortsteigen. Fast alles Eisen wurde aufgelöst, und es blieb nur wenig zurück, welches aber mehrere Tage lang der überschüssigen Chlorine widerstand. Die Auflösung war grünlich gelb. Bei mäßigem Erwärmen verlor sie den Geruch nach Chlorine, röthete dann aber Lackmustinktur. Beim allmählichen Verdampfen der überschüssigen Chlorine trübte sich die Flüssigkeit, und setzte eine ansehnliche Menge gelbes Eisenoxyd ab; als aber die Auflösung bis auf einen gewissen

Grad concentrirt war, löste sich das Eisenoxyd in ihr wieder auf, und die Flüssigkeit wurde stark braunroth. Ich that die eingedickte Masse in ein Medicinfläschchen, das ich mit einer Entbindungsröhre verfab, und erhitzte sie darin bis zum Glühen. Dabei ging anfangs Wasser über; und dann Chlorin-Wasserstoffläure, aber weder eine Spur von Sauerstoffgas, noch von Chlorine. Dieser Erfolg zeigt, daß entweder das Eisenoxyd, welches ich zu diesem Verluce gebraucht hatte, nicht ganz mit Sauerstoff gesättigt war, oder daß sich Sauerstoff während der Operation entbunden hatte, welches letztere nicht wahrscheinlich ist. Auch belehrt er uns, daß es Chlorin-Wasserstoffsaures Eisen giebt.

7) *Chlorinfaures Silber.*

Die einfachste Art, dieses Salz zu bilden, ist, wenn man Chlorinläure auf Silberoxyd gießt, das eben niedergeschlagen und gewaschen worden und noch naß ist. Kaum berühren sich beide, so löst sich auch das Oxyd unter Wärme-Entbinden auf, und giebt eine helle, farbenlose, völlig neutrale Flüssigkeit, aus der nach gehörigem Abdampfen farbige Krytalle anschießen, welche aus vierseitigen rechtwinkligen Säulen bestehen, die an den Enden schief abgesechnitten sind *). Zwar habe ich die Auflöslichkeit des Salzes nicht genau bestimmen

*) *Un prisme carré, terminé par une section oblique, dans le sens des deux angles solides du prisme* [mit zwei auf

können, doch bedarf dasselbe zuverlässig nicht mehr als 10 bis 12 Theile kalten Wassers, um aufgelöst zu werden. Es hat einen ähnlichen, vielleicht etwas schwächern Geschmack, als das salpeterfaure Silber. Auf Papier mit etwas Wasser gethan, erzeugt es bald einen bräunlich-gelben Fleck. Mit Schwefel zusammen gerieben, verbrennt es mit sehr lebhafter Flamme und vieler Hitze, wie das schon Herr Chenevix beobachtet hat. Auf glühenden Kohlen verpuffet es mit lebhaftem Lichte und läßt geschmolzenes Chlorin-Silber zurück.

Chlorine bewirkt in der Auflösung des chlorinfauren Silbers einen Niederschlag, und dieses kann ohne Entbinden des Sauerstoffs des Silberoxyds nicht Statt finden. Aus dieser Wirkung erklärt es sich, warum man beim Behandeln von Silberoxyd mit Chlorine kein chlorinfaures Silber erhält. Denn die Chlorine, welche hindurch steigt nachdem sich das Oxyd in Chlorin-Silber und chlorinfaures Silberoxyd verwandelt hat, muß das letztere zersetzen, den Sauerstoff des Oxyds austreiben und die Chlorinfäure frei machen. Und daß dieses wirklich der Hergang sey, beweist der folgende Versuch. Silberoxyd wurde aus salpeterfaurer Silber-Auflösung durch Kali gefällt, gewaschen und in Wasser zerrührt, und dann wurde Chlorin-Dämpfe hindurch getrieben. Sehr bald färbt sich der obere Theil des Oxyds weiß und der unmittelbar darunter befind-

den gegenüber stehenden Kanten aufgesetzten Endflächen zugeshärft? *Gilb.*]

Annal. d. Physik. B. 52. St. 3. J. 1816. St. 3.

X

liche bläulich-grau. Um die Berührung der Chlorine mit dem Oxyde zu begünstigen, rührte ich die Flüssigkeit fleißig um. Was von der Chlorine durchstieg, ohne sich zu verbinden, wurde in Glocken über Wasser aufgefangen und häufig geschüttelt, damit das Wasser die Chlorine einschlürfen, und ob Sauerstoffgas ihr beigemengt sey, ausweisen möchte. Anfangs fand sich kein Sauerstoffgas, wohl aber später, und nun wurde der Versuch sogleich beendigt und die Flüssigkeit umgerührt und filtrirt. Sie war sauer, und enthielt Silberoxyd aufgelöst, da Chlorin - Wasserstoffsäure in ihr einen reichlichen Niederschlag bildete. Nachdem sie bei mäßiger Wärme eingedickt worden war, gab sie Kryalle, den vorhin beschriebenen ähnlich, und eine sehr saure Mutterlauge, deren Säure von Chlorinsäure herrührte. So fand sich also meine Vermuthung, wie Chlorine auf Silberoxyd und chlorinsaures Silber einwirke, bewährt.

Sollte die Chlorine nicht bei andern chlorinsauren Salzen etwas Aehnliches bewirken? Sollte nicht der Sauerstoff, den Chenevix bei dem Bilden des chlorinsauren Kali sich entbinden sah, von der Zersetzung eines Theils dieses Salzes durch überflüssige Chlorine herrühren? Ich habe den Versuch wiederholt, aber kein Sauerstoffgas erhalten; doch wurde die Flüssigkeit sauer. Aus dem Angeführten erhellet, daß man bei dem Versuch mit Silberoxyd und Chlorine, je nachdem man von der letztern

weniger oder mehr nimmt, chlorinfaures Silber oder Chlorinfäure erhalten kann.

8) *Chlorinfaures Blei.*

Chlorinfäure und Bleioxyd. Gepulverte Bleiglätte löst sich sehr willig in Chlorinfäure auf, und giebt eine farbenlose, sehr zuckrig und zusammenziehend schmeckende Flüssigkeit. Das chlorinfaure Blei ist neutral, wenn man hinlänglich viel Bleiglätte genommen hat, und krySTALLISIRT durch bloßes Verdunsten in glänzende Blättchen. Ich habe von 500 Theilen Bleiglätte 740 Theile trocknes Salz erhalten. Dieses verpufft auf glühenden Kohlen unter Aufsteigen eines weißen Rauchs, und läßt auf den Kohlen blos einige kleine Körnchen metallischen Bleies zurück. Aus 0,7 Grammen habe ich beim Erhitzen 111 Kubikcentimeter Sauerstoffgas erhalten, nachdem ich ein wenig Chlorine, die demselben beigemischt war, durch Wasser abgeschieden hatte. An Gewicht beträgt dieses etwa $\frac{1}{3}$ des Gewichts des Salzes. Schwefelsäure und die Alkalien schlagen die Auflösung des chlorinfauren Bleies weiß nieder.

Chlorine und Bleioxyd. Nachdem ich durch 150 Gramme fein geriebener und in Wasser zerührter Bleiglätte Chlorindampf, bis davon nichts mehr verschluckt wurde, hindurch getrieben, und die zurückbleibende braune Masse so lange mit kochendem Wasser gewaschen hatte, als sich noch etwas von ihr auflöste, blieb mir ein dunkelbraun-

ner Rückstand, der ungefähr 150 Gramme wog. Aus dem Wasser, womit die braune Masse gewaschen worden war, krystallisirte sich beim Abdampfen Chlorin-Blei, das nach dem Trocknen an der Luft 180 Gramme wog, wobei in der wenigen Mutterlauge nichts als einige Spuren von Kupfer und von Eisen zurück blieben. Man sieht aus diesem Erfolg, daß, obgleich Chlorine in großem Uebermaße durch die Bleiglätte hindurchgestiegen und lange mit ihr in Berührung geblieben war, doch blos Chlorin-Blei und nicht ein Atom chlorinsaures Bleioxyd entstanden war. Der Sauerstoff, welcher an dem Blei, das mit der Chlorine in Verbindung trat, gebunden gewesen war, hatte sich mit einem Theile des übrigen Oxyds vereinigt, und nicht mit der Chlorine, wie das bei den Oxyden derjenigen Metalle geschieht, die sich nur in einem einzigen Verhältniße mit dem Sauerstoff zu verbinden vermögen.

Ich wiederholte diesen Versuch mit kirschbraunem Bleioxyde, doch hoffte ich umsonst Chlorin-Blei und chlorinsaures Blei zugleich entstehen zu sehen. Die Chlorine scheint gar keine Einwirkung auf dieses Oxyd zu äußern.

In den meisten Fällen verändert indess unbezweifelt die Chlorine die Metalloxyde, mit denen sie in Berührung gebracht wird, und erleidet dabei selbst eine Veränderung. Wenn sie z. B. auf Kali oder Baryt einwirkt, entreißt sie einem größern oder kleinern Theil dieser Basen (je nachdem sie

mehr oder minder reich an Sauerstoff find) einen Theil desselben, bis die Verwandtschaften des Metalls zur Chlorine und des unzeretzten Metalloxyds zur Chlorinsäure im Gleichgewichte sind, so daß zwei Salze entstehen, für jede Basis nach einem andern, aber beständigen Verhältnisse. Doch findet diese Wirkung nicht mit allen Oxyden Statt, und die höchsten Oxyde des Bleies, des Mangan und des Eisens, machen Ausnahmen von dieser allgemeinen Regel; denn ich habe bei ihrer Vereinigung mit Chlorine aus jedem nur eine einzige Art von Salz erhalten, welche beim Erhitzen nur Chlorine und nicht ein Theilchen Sauerstoff hergiebt.

Es schien mir interessant zu untersuchen, wie sich das gewöhnliche Chlorin - Blei beim Zusammenschmelzen mit Bleioxyd verhält; denn sollten sich beide mit einander vereinigen lassen, ohne daß sich Sauerstoff entbindet, so hätten wir einen nicht zu widerlegenden Beweis, daß Sauerstoff und Chlorine zugleich in dieser Verbindung vorhanden sey. Ich vermengte daher 4 Theile krySTALLISIRTES, möglichst neutrales Chlorin - Blei mit 1 Theile geschmolzener Bleiglätte, und erhitzte sie mit einander in einem schicklichen Apparate bis zum kirschrothen Glühen, erhielt aber auch nicht die kleinste Menge Sauerstoffgas. Es ging nichts über als einige Wassertropfen, die sich in dem Halse der Retorte ansetzten und schwach - sauer waren. Die Masse in der Retorte war perlgrau, von blättrigem Bruch, und fast ohne allen Geschmack. Im Wasser löste

sich davon nur unendlich wenig auf, wurde sie aber mit Wasser zerrieben, so verschluckte sie eine ziemlich große Menge und bildete damit eine Art von sehr weißem und sehr voluminösem Brei.

Es leidet hiernach keinen Zweifel, daß bei diesem Proceß das Bleioxyd sich mit dem Chlorin-Blei chemisch vereinigt, und daß das entstandene Salz Chlorine und Sauerstoff zugleich enthalten habe. Das Wasser, welches sich verflüchtigt hatte, war unstreitig in dem krySTALLisirten Chlorine-Blei enthalten gewesen, und die Säure war Chlorin-Wasserstoffsäure, obgleich ich das Salz mit Chlorine bereitet hatte. Wollte man behaupten, das Wasser sey noch während des Processes gebildet worden, so müßte man auch annehmen, daß Chlorin-Wasserstoffsäure in dem Bleisalz vorhanden sey.

Uebrigens giebt aus Chlorin-Wasserstoffsäure und metallischem Kupfer bereitetes *Chlorin-Kupfer* uns einen zuverlässigen Beweis, daß einige dieser Salze Sauerstoff enthalten. Denn wenn man das weiße Chlorin-Kupfer, welches mit Alkalien ein gelbes Oxyd giebt, der Luft aussetzt, so vermindert es dieselbe und wird in kurzer Zeit grün, ohne seine Gestalt zu ändern; in einer Retorte erhitzt giebt es dann Sauerstoffgas, mit ein wenig Chlorine vermenget, und Alkalien schlagen es blau, und nicht wie zuvor gelb nieder.

9) *Chlorinfaures Kupfer.*

Das höchste Kupferoxyd löst sich willig in Chlorinfaure auf; die Auflösung ist von grünlich blauer Farbe, stets ein wenig sauer, wenn beide Körper auch noch so lange mit einander in Berührung gewesen sind, und krySTALLISIRT bei langsamen Abdampfen nur mit Schwierigkeit, weil das chlorinfaure Kupfer zerfließbar ist. Die Farbe dieses Salzes ist grün. Auf einer glühenden Kohle verpufft es schwach und mit grünem Lichte. Taucht man ein Papier in die concentrirte Auflösung und nähert es dem Feuer, so entzündet es sich von selbst in einer niedrigeren Temperatur als die, in welcher das Papier allein sich entflammen würde, und verbrennt mit einem prächtigen grünen Lichte. Die Chlorinfaure macht das Papier in der Hitze nicht verbrennen, sondern blos verkohlen.

10) *Schlussfolgen.*

Aus den Versuchen mit den Metallen, von welchen ich in diesem Aufsatze einen Bericht gegeben habe, glaube ich folgende Schlüsse ziehen zu dürfen:

1) Die Metalle, welche das Wasser zersetzen, zerlegen auch die Chlorinfaure und bilden mit ihr oxygenirte Chlorin-Metalle.

2) Die Chlorine kann sich mit einigen Metall-oxyden, ohne Sauerstoff aus ihnen zu entbinden, vereinigen, und es giebt folglich oxygenirte Chlorin-Metalle.

3) Die Chlorin- Wasserstoffsäure kann sich mit gewissen Metalloxyden, ohne daß sie zersetzt werden, vereinigen (denen, deren Metalle das Wasser zerlegen.)

4) Die mehrsten chlorinsauren Salze lassen, wenn sie durch Hitze zerlegt werden, einen Rückstand, der entweder aus einer Mischung von Chlorin Metall mit einem Antheil freier Basis, oder aus einem basischen Chlorin-Metall besteht; welches zu beweisen scheint, daß der Sauerstoff irgend einen Antheil an der Sättigung der Basen hat.

5) Beim Zersetzen derjenigen chlorinsauren Salze, welche aus Oxyden im *Minimo* durch Hitze gebildet sind, entstehen stets Chlorin - Metalle, welche mit kleinster Menge von Säure (im *Minimo*) verbunden sind; dagegen geben die aus Oxyd im *Maximo* erhaltenen chlorinsauren Salze nicht immer Chlorin-Metalle, welche Säure nach dem größern Verhältnisse (im *Maximo*) enthalten; und es scheinen aus diesem Grunde die Mengen von Chlorinsäure, welche sich mit den Basen verbinden, dem Sauerstoffgehalte dieser nicht proportional zu seyn.