Der Humus dient als direktes Nahrungsmittel für die Pflanze. Seine Absorption findet hauptsächlich in der Form von humussaurem Ammoniak statt.

In den gewöhnlichen Erdarten entsteht das humussaure Ammoniak hauptsächlich durch die Einwirkung des kohlensauren Ammoniake auf den humussauren Kalk.

(Fortsetzung folgt.)

LXIV.

Ueber die Einwirkung des Chlors auf die Chlorverbindungen der Metalle bei Gegenwart von Chlormetallen der Alkalien.

Von

Sobrero und Selmi.

(*Ann. de Chim. et de Phys.* XXIX. 161.)

Die Chlorverbindungen der Metalle, welche wir vorzugsweise zum Gegenstande unserer Untersuchung wählten, waren das Manganchlorür $MnCl$ und das Bleichlorid $PbCl$. Es wurden zwar noch einige Chlormetalle untersucht, die erhaltenen Resultate sind aber keineswegs vollkommen deutlich, so dass wir eine ausführliche Untersuchung derselben für spätere Zeit aufbewahren.

Chlor und Manganchlorür mit Chlormetallen der Alkalien.

Es ist bekannt, dass eine wässrige Lösung von Manganchlorür durch die Einwirkung von Chlorgas nicht verändert wird. Anders verhält es sich, wenn die Lösung des Manganchlorür ein Chlormetall der Alkalien oder alkalischen Erden (Chlorkalium, Chornatrium, Chlorcalcium u. s. w.) enthält. Das Chlor wirkt unter allen diesen Umständen sehr schnell ein, denn kaum ist es in die Lösung gebracht worden, so zersetzt es das Manganoxydulsalz und erzeugt einen Niederschlag von Mangansuperoxyd. Der Versuch lässt sich leicht auf die Weise anstellen, dass man einen Strom Chlorgas in eine Lösung von vollkommen reinem Chlornatrium leitet, zu welcher man einige Tropfen reine Mangan-

chlorürlösung gesetzt hat, oder dass man die Lösung des Manganchlorürs zu der nahe mit Chlor gesättigten Lösung des Alkalichlormetall setzt. Diese Einwirkung findet ohne Mitwirkung des Sonnenlichtes statt; unser Versuch wurde mit Flüssigkeiten angestellt, die im Dunkeln mit Chlor gesättigt worden waren.

Millon hat ein Mittel bekannt gemacht, durch welches man nachweisen kann, ob ein mit Chlor gesättigtes Wasser der direkten Einwirkung des Sonnenlichts ausgesetzt gewesen ist; in dem so veränderten Chlorwasser befindet sich ausserdem Chlorwasserstoffsäure und unterchlorige Säure, und wenn man Manganchlorür zusetzt, so entsteht sogleich ein Niederschlag von Mangansuperoxyd. Dieses Reagens ist sehr empfindlich und kann zum Nachweisen der geringsten Mengen von unterchloriger Säure benutzt werden.

Wir haben die Versuche Millons wiederholt und uns überzeugt, dass dieses Reagens in allen Fällen angewendet werden kann, in welchen das Wasser keine Chlormetalle der Alkalien enthält. Sind aber auch nur Spuren dieser Salze vorhanden, so wird die Lösung durch Manganchlorür getrübt. Es ist daher bei der Anwendung des Reagens von Millon stets vorher zu prüfen, ob das Chlorwasser frei von Chlormetallen der Alkalien ist.

Chlor- und Bleichlorid mit Chlormetallen der Alkalien.

Millon beobachtete, dass das Bleichlorid ein ausgezeichnetes Mittel sei, um die Gegenwart der unterchlorigen Säure nachzuweisen und zu erkennen, ob Chlorwasser der Einwirkung der Sonnenstrahlen ausgesetzt gewesen sei, da in diesem Falle das Bleichlorid sich zersetzt und sich Bleioxyd ausscheidet. Durch diesen Versuch wurden wir veranlasst, zu prüfen, ob die Gegenwart der Chlormetalle der Alkalien sich gegen das Bleichlorid nicht ebenso verhält, wie das Manganchlorür. Aus unseren Untersuchungen geht aber hervor, dass das Verhalten in diesem Falle ein ganz anderes, als das bei dem Manganchlorür ist.

Jedesmal, wenn eine wässrige Lösung von Chlor, die ein oder mehrere Chlormetalle der Alkalien enthält, der Einwirkung des direkten Sonnenlichtes nicht ausgesetzt gewesen war, wird durch Bleichlorid kein Niederschlag von Superoxyd erzeugt. Dieses ursprünglich wenig lösliche und farblose Metallsalz löst sich in

der chlorhaltigen Flüssigkeit auf und färbt dieselbe deutlich zeisigrün.

Wenn man zu einer in der Kälte gesättigten Lösung von Kochsalz eine kleine Quantität Bleichlorid setzt und darauf einen Strom gewaschenes Chlorgas durchleitet, so sieht man schon nach den ersten Gasblasen die gelbe Färbung eintreten, die aber wohl verschieden von der ist, die das Chlor bei seiner Auflösung im Wasser erzeugt. Bei fortgesetzter Operation bemerkt man, dass das Bleichlorid sich merklich löst und allmählich ganz verschwindet; nach einiger Zeit kann man eine zweite, selbst eine dritte Portion des Bleisalzes hinzusetzen, die sich ganz oder mindestens zum Theil lösen. Die gelbe Färbung wird dunkler und dunkler, behält aber doch ihre zeisigrüne Nüance bei. Die Absorption des Chlorgases während dieser Operation ist sehr beträchtlich ganz dem zuwider, was man über die Löslichkeit dieses Gases in den Lösungen der Alkalichlormetalle kennt. Auf diese Weise kommt man zu einem Punkte, an welchem die Lösung des Bleichlorids und die Absorption des Chlorgases aufgehört hat. Sodann lässt man die Flüssigkeit ruhig stehen und decantirt sie in gläserne, mit eingeriebenen Glasstöpseln verschlossene Gefässe, in welchen sie sich ohne Veränderung aufbewahren lässt.

Diese Flüssigkeit zeigt folgende Eigenschaften: sie ist stark gelb gefärbt, ihr Geruch der einer concentrirten Chlorklösung; in einem gut verschlossenen Gefässe verändert sie sich nicht, selbst wenn dieselbe dem direkten Sonnenlichte ausgesetzt wird (d. h. es erzeugt sich kein Niederschlag von Bleisuperoxyd); in einem verschlossenen Gefässe verliert sie ihr Chlor und es setzt sich Bleichlorid ab; giesst man sie tropfenweise in Wasser, so erhält man sogleich einen Niederschlag von Bleisuperoxyd, gemengt mit Bleichlorid in grösserer oder geringerer Menge, je nach der Menge des angewendeten Wassers.

Setzt man zu dieser Flüssigkeit ein ätzendes Alkali, so schlägt sich Bleisuperoxyd nieder, das durch Waschen mit heissem Wasser sehr rein erhalten werden kann. Kohlensaurer Kalk bewirkt in dieser gelben Flüssigkeit lebhaftes Aufbrausen und zu gleicher Zeit Fällung von Bleisuperoxyd. Kohlensaures Kali bewirkt einen hellbraunen Niederschlag, dessen Bildung nicht immer mit Kohlensäureentwicklung begleitet ist. Dieser Nieder-

schlag zersetzt sich beim Auswaschen und an der Luft, wird dunkler und geht in Bleisuperoxyd über. Es scheint, als ob sich bei dieser Zersetzung kohlen saures Bleisuperoxyd bildet, eine Verbindung, die sehr unbeständig ist und leicht ihre Kohlensäure abgibt. Phosphorsaures Natron bewirkt einen hellbraunen Niederschlag, der wahrscheinlich aus phosphorsaurem Bleisuperoxyd besteht, aber nicht stabiler als das kohlen saure Salz ist, da er durch einfaches Waschen mit kaltem Wasser schon in Bleisuperoxyd verwandelt wird.

Wenn man zu der gelben Flüssigkeit ein wenig Manganchlorür setzt, so erhält man sogleich einen Niederschlag von Mangansuperoxyd, wie bei den Lösungen von Chlor und den Chloralkalimetallen; zu gleicher Zeit setzt sich Bleichlorid ab.

Die Einwirkung dieser gelben Flüssigkeit auf die Metalle ist durch ihre Heftigkeit überraschend; sie kann mit der des Königswassers verglichen werden.

Kupfer, Eisen, Zink u. s. w. werden schnell angegriffen und in Chlormetalle verwandelt, während Bleichlorid niedergeschlagen wird. Gold in dünnen Blättchen und Platin als feiner Staub lösen sich darin mit der grössten Schnelligkeit auf.

Organische Substanzen werden durch diese Flüssigkeit schnell verändert; alle fallen aus derselben Bleichlorid und es entstehen Oxydationsprodukte oder Chlorverbindungen des organischen Körpers. Oxalsäure zeigt die heftigsten Oxydationserscheinungen. Mengt man die gelbe Flüssigkeit mit einer Lösung von Oxalsäure, so braust die Mischung in Folge von Kohlensäureentwicklung heftig auf.

Harnstoff verhält sich ähnlich u. s. w. Diese Reaktionen sind sämmtlich mit einer Fällung von Bleichlorid begleitet. Die Salze des Chinins und des Morphins fällen die gelbe Flüssigkeit. Der Niederschlag ist weisslichgelb, und wird durch Waschen mit Wasser zersetzt und in Bleisuperoxyd verwandelt.

Vorstehende Reaktionserscheinungen deuten darauf hin, dass in der Flüssigkeit ein Bleisuperchlorid enthalten sein müsse, das nach der Formel

ähnlich dem Bleisuperoxyd zusammengesetzt sei. Diese Verbindung wäre aber nur eine wenig feste und bildete sich nur bei Gegenwart von Chloralkalimetallen, mit welchen sie sich vielleicht, in-

dem sie die Stelle der Säure einnimmt, verbindet. Diese sehr lösliche Verbindung kann, weder durch Abdampfen, noch durch Abkühlen isolirt erhalten werden. Da diese Substanz im reinen Zustande und isolirt nicht analysirt werden konnte, so bestimmten wir in der gelben mittelst Chlornatrium bereiteten Flüssigkeit die relativen Verhältnisse des Bleis, des Chlors und des Natriums. Man kann annehmen, dass das Natrium in der Verbindung nur als Chlornatrium enthalten sei; zieht man daher von der Gesamtmenge des Chlors diejenige ab, die zur Sättigung des Natriums nothwendig ist, so lässt sich approximativ das Verhältniss zwischen dem Blei und dem Chlor bestimmen. Unsrer Analysen gaben uns Zahlen, welche folgender Zusammensetzung entsprechen:

1 Aeq. Blei	1294,0
$6\frac{1}{2}$ „ Chlor	1879,5
$4\frac{1}{2}$ „ Natrium	1291,0

oder durch Verdopplung der Anzahl der Aequivalente: 2 Aeq. Blei; 13 Aeq. Chlor und 9 Aeq. Natrium. Die Formel dieses Doppelsalzes ist vielleicht:

Durch vorstehende Versuche glauben wir nachgewiesen zu haben, dass das Blei ein Superchlorid PbCl_2 bilden kann, welches dem Superoxyd entspricht. Diese Verbindung bildet sich bei Gegenwart von Alkalichlormetallen durch die Verbindung des Chlors mit dem Bleichlorid.

Um das Bleisuperoxyd für den Laboratoriumgebrauch darzustellen, dürfte es nach unsrer Meinung in manchen Fällen bequem sein, sich des Bleichlorids zu bedienen, das man mit einer Lösung von Kochsalz oder einem andern Chloralkalimetalle mengt, sodann die Flüssigkeit mit Chlorgas behandelt, bis nichts mehr aufgenommen wird, mit Alkali fällt und den Niederschlag mit vielem Wasser auswäscht. Diese Methode ist in vieler Beziehung, nicht umständlicher, als diejenige, nach welcher man Mennige mit Salpetersäure behandelt.