hyd, aus der Thatsache, daß aller Wasserstoff dieser Körper zu gleichem Volum durch Chlor ersetzt wird, ohne daß ihr Grundcharakter geändert wird, wohl schließen:

Daß es in der organischen Chemie gewisse Typen giebt, welche bestehen bleiben, selbst wenn man an die Stelle des Wasserstoffs, den sie enthalten, ein gleiches Volum von Chlor, Brom oder Jod bringt;

d. h. die Substitutionstheorie beruht auf Thatsachen und zwar auf den eclatantesten Thatsachen der organischen Chemie.

(Compt. rend. prem. semestre 1839. S. 609.)

Ueber die unterchlorigsauren Salze; von E. Millon.

Man nimmt allgemein an, daß die durch direkte Einwirkung von Chlor auf Alkalien gebildeten bleichenden Verbindungen Gemenge sind von Chlormetallen mit Salzen einer eigenthümlichen Säure, der unterchlorigen Säure. Diese Hypothese schien durch Balards Entdeckung der aus 1 Aeq. Chlor und 1 Aeq. Sauerstoff bestehenden eigenthümlichen Verbindung eine feste Stütze zu haben; untersucht man aber das Verhalten dieser, als aus Chlormetallen und einem unterchlorigsauren Salze bestehend angenommenen Gemenge gegen einige andere Salze, so beobachtet man eine Reihe von neuen Thatsachen, die nach der Theorie von unterchlorigsauren Salzen unerklärbar sind, und die zu einer neuen und ganz unerwarteten Betrachtungsweise der bleichenden Chlorverbindungen führen.

Bringt man eine frisch bereitete Auflösung von Bleichkalk zu einer Auflösung von salpetersaurem Bleioxyd, so erhält man einen weißen Niederschlag, der bald gelb und, indem er nach und nach dunklere Nüancen durchläuft, braun

wird. In der überstehenden Flüssigkeit findet man nur salpetersauren Kalk. Den weissen Niederschlag hatte man für Chlorblei gehalten, welches sich durch die nachfolgende Zersetzung des unterchlorigsauren Salzes in braunes Oxyd umwandelt; scheidet man aber den weissen Niederschlag, gleich nachdem er sich gebildet hat, ab, so erkennt man leicht, daß er die Eigenschaften des Chlorbleis nicht besitzt. Er färbt sich auch, bei Abwesenheit von unterchlorigsaurem Kalk, in gelinder Wärme; und die Analyse zeigt, daß der weisse und braun gewordene Niederschlag zwei isomerische Zustände eines und desselben, nach der Formel Pb O Cl_2 zusammengesetzten, Körpers sind. Es ist eine dem braunen Bleioxyd entsprechende Verbindung, in welcher der das Superoxyd constituirende Sauerstoff durch sein Aequivalent Chlor ersetzt ist. Dieselbe Verbindung erzeugt sich auch, wenn man trockenes Chlorgas über Bleiglätte leitet, welche man durch Glühen von kohlensaurem Bleioxyd erhalten hat. Nimmt man, statt des salpetersauren Bleioxyds, salpetersaures Eisenoxydul, so setzt sich ein brauner Körper ab, welcher alle äusseren Eigenschaften des Eisenoxyds hat, der aber gleichwohl nach der Formel $\left. \begin{matrix} \text{Fe}_2 \text{O}_2 \\ \text{Cl}_2 \end{matrix} \right\}$ zusammengesetzt ist; er ist also ebenfalls ein Oxyd, in welchem aller die höhere Oxydationsstufe bedingende Sauerstoff durch sein Aequivalent Chlor ersetzt ist. Mit Manganoxydulsalzen erhält man einen analogen Niederschlag, worin aber die Menge des Chlors doppelt so groß ist. Nimmt man statt der Salze des Oxyduls, Manganoxyd- und Eisenoxyd-Salze, so setzt sich, unter reichlicher Chlorentwicklung, ein basisches Salz ab.

Mit Kupferoxydsalzen treten wieder andere Erscheinungen auf. Es bildet sich eine Verbindung, welche sich fast augenblicklich wieder zersetzt, indem reines Sauerstoffgas daraus frei wird. Gleichzeitig mit der Entwicklung des

Sauerstoffgases setzt sich ein basisches Kupferchlorür ab, das die Formel $\left. \begin{matrix} \text{Cu}_2 \text{ O} \\ \text{Cl}_2 \end{matrix} \right\}$ hat, und also dem Oxyd entspricht. Die nämliche Verbindung erhält man auf direktem Wege, wenn man trockenes Chlorgas über Kupferoxydul leitet, welches man schwach mit der Spirituslampe erwärmt.

Ganz einfach lassen sich hiernach diese Thatssachen allgemeiner anwenden und die bleichenden Verbindungen der Alkalien als den Superoxyden entsprechende Verbindungen betrachten, in welcher aller das Superoxyd constituirende Sauerstoff durch sein Aequivalent Chlor ersetzt wäre. Die Analogie in der Zusammensetzung, in diesen beiden Reihen von Körpern, hat demnach die Analogie in den Eigenschaften zur Folge: dieselbe Unbeständigkeit, dieselbe oxydirende, dieselbe bleichende Einwirkung, denn die Superoxyde der Alkalien wirken ebenfalls stark entfärbend.

Diese neue Theorie muß ihre Bestätigung in der vergleichenden Zusammensetzung der bleichenden Verbindung des Natrons und des Kalis finden.

Die Superoxyde dieser beiden Basen haben eine ganz verschiedene Constitution. Die des Kaliums ist KO_3 , und die des Natriums, welche von Thenard nicht ausgemittelt wurde, wird in den Tabellen von Berzelius durch die Formel $\text{Na}_2 \text{ O}_3$ ausgedrückt. Aus diesen beiden Formeln ergibt sich, daß die bleichende Verbindung des Kalis viermal so viel Chlor, als die des Natrons, enthalten muß.

$\text{KO} + \text{O}_2 = \text{Kaliumsuperoxyd}$ entspricht $\text{KO} + \text{Cl}_4$.

$\text{Na}_2 \text{ O}_2 + \text{O} = \text{Natriumsuperoxyd}$ entspricht $\text{Na}_2 \text{ O}_2, \text{Cl}_2$.

Der Versuch lehrt, daß das Kali eine doppelt so große Quantität Chlor absorbirt, als Natron. Das Kali hätte aber viermal so viel aufnehmen sollen; es muß demnach entweder die Theorie, oder die dem Natriumsuperoxyd gegebene Formel unrichtig seyn, Bei Wiederholung der Analyse des letz-

teren fand man in der That, dafs in der angenommenen Formel der Sauerstoffgehalt zu gering ist, und dafs das Natrium 2 Atome Sauerstoff, anstatt anderthalb, aufnimmt, um Superoxyd zu bilden; seine Formel mufs also Na O_2 seyn. Das Kali mufste demnach, gerade so wie sich aus dem Versuche ergab, eine doppelt so grofse Bleichkraft haben, als das Natron. Die Theorie war nun bestätigt.

Die bleichenden Verbindungen wären hiernach keine Salze mehr, sondern den Superoxyden entsprechende Verbindungen, in welchen aller Sauerstoff, der noch an das Oxyd geht, um das höhere Oxyd zu bilden, durch sein Aequivalent Chlor ersetzt ist; und die als Gemenge von Chlormetallen mit unterchlorigsauren Salzen betrachteten Verbindungen würden, in Folge einer ganz sonderbaren Umkehrung der Theorien, wirklich einfache Verbindungen seyn, während die, als einfache Salze und ohne Beimengung, betrachteten unterchlorigsauren Salze Gemenge seyn würden, von Superoxyden mit eigenthümlichen, den Superoxyden entsprechenden Verbindungen.

Es liegt ganz nahe zu präsumiren, dafs Brom, Jod, Schwefel und vielleicht auch andere Metalloide analoge Verbindungen bilden werden; und andererseits geben die Chlorverbindungen dieser Art, welche den höheren nicht salzfähigen Oxyden, wie Blei- und Wismuth-Superoxyd, entsprechen, mit Salzsäure, wenn die Einwirkung in einer kaltmachenden Mischung vor sich geht, eine neue bleichende aus Chlor und Wasserstoff bestehende Verbindung, die zweimal so viel Chlor enthält, als die Salzsäure. Es ist ein Superchlorid des Wasserstoffs, das in der Reihe der Chlorverbindungen ganz dem Superoxyd des Wasserstoffs gleich ist. Das oxydirte Wasser verspricht also der Type von zahlreichen, parallelen Reihen zu werden, welche das Feld der un-

organischen Chemie beträchtlich erweitern, ohne gerade es verwickelt zu machen.

(Journ. de pharm. Sept. 1839. S. 595.)

Zweite Abtheilung.

Vermischte Mittheilungen.

Ueber die Bestimmung des Kohlensäure- und Schwefelwasserstoff-Gehalts der Mineralquellen.

Schwefelwasserstoff-Gehalt des Nenndorfer Schwefelwassers.

Ich habe Gelegenheit genommen, den Schwefelwasserstoff-Gehalt des Nenndorfer Schwefelwassers, welches ich vor 5 Jahren bereits ausführlich untersucht habe *), an der Quelle selbst von Neuem zu bestimmen, hauptsächlich in der Absicht, meine frühere Bestimmung durch Anwendung des seitdem von Liebig für diese Fälle eingerichteten Apparats **) zu controliren. Man findet diesen sehr einfachen und sicheren Apparat in dem Handwörterbuch der Chemie, Art. Analyse der Mineralwasser. S. 352, beschrieben. Er gewährt noch den grossen Vorthail, dass man die Bestimmung der Kohlensäure und des Schwefelwasserstoffs in bedeutender Tiefe einer Quelle, selbst auf dem Grunde von Schächten von 30 und mehr Fufs Wasserhöhe, vornehmen kann. In diesem Falle hat man nur etwas enge Röhren auf die Fla-

*) Die Schwefelwasserquellen zu Nenndorf, von d'Oleire und Wöhler 1836 und Annal. d. Pharm. Bd. XVII. S. 286.

**) Siehe Dr. Mohr über das Einfüllen der Mineralwasser an den Quellen in den Annalen der Pharmacie Bd. XI. S. 223.