

Ueberhaupt ist die Abdampfung mit Luft unter allen Umständen kostbarer als das gewöhnliche Verfahren über freiem Feuer und kann also diesem letzteren nur in solchen Fällen vorzuziehen seyn, wo es von Interesse ist, die Verdampfungstemperatur unter dem gewöhnlichen Siedepunkte zu erhalten, ohne doch zugleich die Schnelligkeit der Verdampfung zu beeinträchtigen.

Diese Verdampfungsmethode kommt am wohlfeilsten, wenn man die Luft kalt in die Flüssigkeit presst, letztere aber zugleich über freiem Feuer erhitzt. Als Mehrausgabe (gegen das gewöhnliche Verfahren) kommt in diesem Falle nur die bewegende Kraft in Anschlag.

Bei der letzteren Methode hat man es in seiner Gewalt, die Verdampfungstemperatur beliebig hoch oder niedrig zu halten, ohne daß darum die Zeit, während welcher eine gewisse Menge von Wasser verdampft, und der Aufwand an Brennamaterial merklich geändert werden.

Die Unkosten für die bewegende Kraft vermindern sich, je weniger es darauf ankommt, die Verdampfungstemperatur niedrig zu erhalten.

---

## Neue Anleitung zur Chlorometrie;

von *Gay-Lussac*.

(Mit einer Tafel.)

---

Das Verfahren den Gehalt einer Flüssigkeit an Chlor oder an einer seiner bleichenden Verbindungen zu bestimmen, welches ich in den *Annales de ch. et de ph.* vol. 26 p. 162 veröffentlicht habe, hat sich des Beifalls zu erfreuen

gehabt. Dieses, auf die Anwendung des Indigs gegründete Verfahren, giebt vergleichbare und genaue Resultate, wenn es entsprechend ausgeführt wird; allein der Indig, wie ich mich selbst überzeugte, hat den großen Nachtheil, sich mit der Zeit zu zersetzen, wodurch die Versuche unzuverlässig werden, und selbst dem Betrüge zum Vorwande dienen können. Ueberzeugt von den Vortheilen, welche ein genaueres Verfahren dem Verkehr und den Künsten gewähren würde, gab ich mich neuen Untersuchungen hin. Ich glaube das vorgesteckte Ziel erreicht zu haben. Das neue Chlorometer, welches ich mit demjenigen zu vertauschen vorschlage, welches gegenwärtig im Gebrauche ist, hat sich mir seit 3 Jahren bewährt gezeigt. Ich werde hiernach das Mittel angeben, um die Qualität des Braunsteins, hinsichtlich der Menge von Chlor die er hervorbringen kann, zu bestimmen.

Das neue chlorometrische Verfahren gründet sich auf die Anwendung von einem der 3 folgenden Körper: *Arsenige Säure*, *Kaliumeisencyanür*, und *salpetersaures Quecksilberoxydul*. Diese 3 Verbindungen können fast mit gleich gutem Erfolge angewandt werden; die Apparate sind dieselben, die Manipulation dabei sich ähnlich. Demungeachtet verdient das Verfahren mit der arsenigen Säure vor dem, mit den beiden anderen Körpern, des deutlichen Erfolges wegen, den Vorzug, weshalb ich mich zu der Beschreibung desselben zunächst entscheide.

Für das neue Chlorometer habe ich die Grundidee des ältern beibehalten, d. h. ich habe als Einheit der bleichenden Kraft des Chlors, die eines Volumens trocknen Chlorgases, bei 0° C. und 0, 76 Barometerstand, in einem gleichen Volumen Wasser gelöst, angenommen. Diese Einheit wurde in 100 gleiche Theile oder Grade getheilt. Ich wollte eine andere Eintheilung annehmen, die, anstatt der Volumen, Gewichte angezeigt hätte; allein sie würde sich zu sehr von

der gegenwärtig gebräuchlichen entfernt haben, weshalb ich, aus Furcht Widerstand zu finden, das Gebräuchliche achtete.

Nehmen wir nun an, daß man eine Auflösung von Chlor, die ein gleiches Volumen Chlor enthält, und eine Auflösung der arsenigen Säure von gleichem Volumen, so dargestellt habe, daß die beiden Lösungen sich gegenseitig vollständig zersetzen; der bessern Verständlichkeit wegen wollen wir sie durch die Namen *normale Chlorklösung* und *normale Arseniklösung* von einander unterscheiden; und gehen wir dann dahin über, wie wir die Stärke oder die Qualität einer Chlorverbindung, wie die des Chlorkalks z. B., zu messen haben.

Wir wollen 10 Grammen Chlorkalk dem Versuche unterwerfen; wir werden ihn im Wasser auf die Weise lösen, daß das Ganze sammt Bodensatz einen Litre ausmacht.

Wenn man ein bestimmtes Volumen von dieser Auflösung, z. B. 10 Cubikcentimetres nimmt, die in 100 gleiche Theile getheilt wurden, und die Arseniklösung, welche in derselben Menge abgemessen wurde, nach und nach hinzugießt, bis daß das Chlor gebunden worden, so wird die Stärke des Chlorkalks gleich seyn der Menge der verbrauchten Raumtheile der Arseniklösung. Hat die Chlorverbindung 100 Theile der Arseniklösung verändert, so wird dieselbe von der Normalqualität, d. i., von 100° seyn; zersetzte sie nur 80 Theile, so wird sie von einer 80grädigen Qualität seyn etc.

Diese Art des Verfahrens ist gewiß sehr einfach, indem die Qualität der Chlorverbindung unmittelbar durch das Volumen der verbrauchten Arseniklösung gegeben ist; allein es ist wenig genau. In der That, indem man die sehr saure Arseniklösung in den Chlorkalk gießt, so wird dieser selbst sehr sauer, Chlor entbindet sich im Uebermaß, und der Versuch wird ungenau.

Gießt man umgekehrt die Chlorkalklösung in die der arsenigen Säure, so findet jene Unannehmlichkeit nicht statt, das Chlor findet beständig arsenige Säure; auf die es einwirkt, allein die Qualität der Chlorverbindung ist dann nicht unmittelbar bestimmt; denn es verhält sich die Zahl der Theile, welche angewandt wurden, um das Maas der Arseniklösung zu verändern, umgekehrt zu der Qualität der Chlorverbindung. Wenn man 50 Theile der Chlorverbindung hat anwenden müssen, so wird die Qualität seyn  $100 \times \frac{100}{50} = 200^\circ$ ; wenn man 200 Theile anwenden mußte; so wird die Qualität seyn  $100 \times \frac{100}{200} = 50^\circ$  etc. Es ist diese Unannehmlichkeit jedoch nicht sehr groß, und läßt sich auf den Gebrauch einer Tabelle reduciren, in der neben den verbrauchten Maassen einer Chlorverbindung, um ein constantes Maas der Arseniklösung zu verändern, die Qualität der betreffenden Chlorverbindungen angegeben ist. Hier diese Tabelle:

Maasse der angewandten Chlorverbind.	Entsprechende Qualität in Graden.	Maasse der angewandten Chlorverbind.	Entsprechende Qualität in Graden.	Maasse der angewandten Chlorverbind.	Entsprechende Qualität in Graden.	Maasse der angewandten Chlorverbind.	Entsprechende Qualität in Graden.
10	1000	25	400	40	250	55	182
11	909	26	385	41	244	56	179
12	833	27	370	42	238	57	175
13	769	28	357	43	233	58	172
14	714	29	345	44	227	59	169
15	667	30	333	45	222	60	167
16	625	31	323	46	217	61	164
17	588	32	312	47	213	62	161
18	555	33	303	48	208	63	159
19	526	34	294	49	204	64	156
20	500	35	286	50	200	65	154
21	476	36	278	51	196	66	151
22	454	37	271	52	192	67	149
23	435	38	263	53	189	68	147
24	417	39	256	54	185	69	145

Maaße der angewandten Chlorverbind.	Entsprechende Qualität in Graden.	Maaße der angewandten Chlorverbind.	Entsprechende Qualität in Graden.	Maaße der angewandten Chlorverbind.	Entsprechende Qualität in Graden.	Maaße der angewandten Chlorverbind.	Entsprechende Qualität in Graden.
70	143	110	90,9	150	66,7	190	52,6
71	141	111	90,1	151	66,2	191	52,4
72	139	112	89,3	152	65,8	192	52,1
73	137	113	88,5	153	65,4	193	51,8
74	135	114	87,7	154	64,9	194	51,5
75	133	115	86,9	155	64,5	195	51,3
76	131	116	86,1	156	64,1	196	51,0
77	130	117	85,5	157	63,7	197	50,8
78	128	118	84,7	158	63,3	198	50,5
79	127	119	84,0	159	62,9	199	50,3
80	125	120	83,3	160	62,5	200	50,0
81	123	121	82,6	161	62,1	201	49,7
82	122	122	82,0	162	61,7	202	49,5
83	120	123	81,3	163	61,4	203	49,3
84	119	124	80,6	164	61,0	204	49,0
85	118	125	80,0	165	60,6	205	48,8
86	116	126	79,4	166	60,2	206	48,5
87	115	127	78,7	167	59,9	207	48,3
88	114	128	78,1	168	59,5	208	48,1
89	112	129	77,5	169	59,1	209	47,8
90	111	130	76,9	170	58,8	210	47,6
91	110	131	76,3	171	58,5	211	47,4
92	109	132	75,7	172	58,1	212	47,1
93	107	133	75,2	173	57,8	213	46,9
94	106	134	74,6	174	57,5	214	46,7
95	105	135	74,1	175	57,1	215	46,5
96	104	136	73,5	176	56,8	216	46,3
97	103	137	73,0	177	56,5	217	46,1
98	102	138	72,5	178	56,2	218	45,9
99	101	139	71,9	179	55,9	219	45,7
100	100	140	71,4	180	55,5	220	45,5
101	99	141	70,9	181	55,3	221	45,2
102	98	142	70,4	182	54,9	222	45,0
103	97,1	143	69,9	183	54,6	223	44,8
104	96,1	144	69,4	184	54,3	224	44,6
105	95,3	145	69,0	185	54,1	225	44,4
106	94,3	146	68,5	186	53,8	226	44,2
107	93,4	147	68,0	187	53,5	227	44,0
108	92,6	148	67,6	188	53,2	228	43,8
109	91,7	149	67,1	189	52,9	229	43,6

Masse der angewandten Chlorverbind.	Entsprechen- de Qualität in Graden.	Masse der angewandten Chlorverbind.	Entsprechen- de Qualität in Graden.	Masse der angewandten Chlorverbind.	Entsprechen- de Qualität in Graden.	Masse der angewandten Chlorverbind.	Entsprechen- de Qualität in Graden.
230	43,5	236	42,4	242	41,3	248	40,3
231	43,3	237	42,2	243	41,1	249	40,2
232	43,1	238	42,0	244	41,0	250	40,0
233	42,9	239	41,8	245	40,8		
234	42,7	240	41,7	245	40,6		
235	42,5	241	41,5	247	40,5		

Wir haben die Tabelle nicht über die Qualität von 40° ausgedehnt, weil sich dieselbe nicht für gewöhnlich im Handel vorfindet. In dem Falle, wo man eine geringhaltige Chlorverbindung zu untersuchen hätte, würde es besser seyn, wenn man eine 10fach, 5fach oder 2fach kleinere Menge der Arseniklösung anwendete, wie gewöhnlich dann operirte, die gefundenen Grade aber durch 10, 5 oder 2 dividirte.

Dies ist das Verfahren, dem wir den Vorzug geben würden, um die Qualität einer Chlorverbindung zu bestimmen; demungeachtet werden wir das umgekehrte Verfahren, welches darin besteht, die Arsenikauflösung in die Lösung der Chlorverbindung zu gießen, und vermittelt dessen die Qualität der letztern unmittelbar bestimmt werden kann, ausführbar zu machen suchen.

Darstellung der Normalflüssigkeit, welche ein gleiches Volumen Chlorgas bei 0° C und 0<sup>m</sup>, 760 Barometerstand enthält.

Die Darstellung dieser Flüssigkeit soll uns zuerst beschäftigen, denn sie dient dazu, die Normallösung der arsenigen Säure, so wie die des Kaliumeisencyanürs und des salpetersauren Quecksilberoxyduls zu ermitteln. Das Verfahren, welches das directeste zu seyn scheint, besteht darin, ein

gegebenes Volumen Chlorgas durch ein gleiches Volumen durch Kalk, Natron oder Kali alkalisch gemachten Wassers zu absorbiren. Wir wollen dies zuerst beschreiben, hernach aber ein anderes angeben, welches nicht minder genau ist.

Man nimmt ein Fläschchen A, welches mit einem Glasstöpsel versehen ist und welches ohngefähr  $\frac{1}{4}$  Litre Inhalt hat. Man füllt es mit trockenem Chlorgas an, indem man sich genau die Temperatur und den Druck notirt, um durch Rechnung das Volumen auf  $0^{\circ}$  C. und 0,760 Metres Druck reduciren zu können. Man verschließt das Fläschchen mit dem Stöpsel und taucht es, indem man es an dem Hals faßt, umgekehrt in ein tiefes Gefäß B, welches mit schwacher Kalkmilch oder einer schwachen Lösung von Kali oder Natron angefüllt ist. Man zieht alsdann den Stöpsel etwas auf, damit der alkalischen Lösung der Eintritt in das Fläschchen gestattet ist und verschließt es sogleich wieder. Man bewegt jetzt das Fläschchen etwas, ohne es aus der Flüssigkeit zu ziehen, zieht den Stöpsel wieder etwas auf und läßt aufs Neue eine Portion der alkalischen Lösung eintreten, verschließt wieder, schüttelt wie vorhin u. s. w. und wiederholt diese Operation so lange, bis daß die Absorption des Chlorgases vollständig bewerkstelligt ist.

Es ist zu bemerken, daß die Mischung des Chlors mit Luft die Qualität der Auflösung nicht verändert, indem immer nur ein Volumen der Flüssigkeit, was genau dem des Chlorgases gleich ist, in das Fläschchen eintreten wird.

Die so erhaltene Auflösung des Chlors würde dem Gehalte von  $100^{\circ}$  entsprechen, wenn das Thermometer auf  $0^{\circ}$  und das Barometer auf 0,760 gestanden hätten; waren diese Bedingungen aber nicht vorhanden, sondern zeigte das erste Instrument eine Temperatur  $=t$  und das zweite einen Druck  $=p$ , so wird der wahre Gehalt alsdann seyn :

$$100^{\circ} \times \frac{p}{0^{\text{m}},760} \times \frac{267}{267+t}$$

Es sey  $p = 0^{\text{m}},750$  und  $t = 16^{\circ}$  so wird der Gehalt werden,

$$100^{\circ} \times \frac{0^{\text{m}},750}{0^{\text{m}},760} \times \frac{267}{283} = 94^{\circ},2$$

Wenn man folglich mit dieser Chlorklösung von einer Stärke von  $94^{\circ},2$ , eine Arsenikaullösung von der Stärke von  $100^{\circ}$  bereiten wollte, so würde diese eine solche werden, daß nur 1, durch  $94^{\circ},2$  ausgedrücktes, Volumen nöthig wäre, um 1 durch 100 ausgedrücktes Volumen der Chlorklösung zu zerstören \*).

Anstatt des ausgetrockneten Chlors, kann man sich auch des mit Feuchtigkeit gesättigten bedienen. Für diesen Fall, indem man mit  $f$  die der Temperatur  $t$  correspondirende Spannkraft der Wasserdämpfe bezeichnet, wird die Stärke der Chlorklösung gleich seyn:

$$100^{\circ} \times \frac{p-f}{0^{\text{m}},760} \times \frac{267}{267+t}$$

Das andere Verfahren was wir nun noch zu erwähnen haben, um die Normalchlorkflüssigkeit zu bestimmen, besteht darin, eine solche Menge Manganüberoxyd zu nehmen, daß sie, mit Salzsäure behandelt, einen Litre trockenes Chlorgas von  $0^{\circ}$  C. und  $0^{\text{m}},760$  Druck zu liefern im Stande ist. Diese Quantität, wenn das Oxyd vollkommen rein ist, ist  $= 3,980$  Grammen; jedoch kömmt es (wenigstens im Handel) selten rein vor, und man hat es daher durch solches zu ersetzen, bei dem man die Menge von Sauerstoff bestimmt hat, die es

---

\*) Oder was dasselbe ist, um mit der  $94,2$ grädigen Chlorverbindung eine  $100$ grädige Lösung der arsenigen Säure anzufertigen, hätte man  $\frac{100}{94,2} \times 100 = 106,1$  Raumtheile der ersteren nöthig, um 100 Raumtheile der letztern zu zersetzen. A. d. Uebers.



über die Oxydationsstufe des Oxyduls enthält; denn einem Volumen Sauerstoff über dieser Oxydationsstufe entspricht genau ein Doppelvolumen Chlor.

Um den Sauerstoff zu erhalten, den das Manganoxyd zu liefern im Stande ist, erhitzt man es mit sehr concentrirter Schwefelsäure; der Sauerstoff entbindet sich nahe bei dem Siedpunkte der Schwefelsäure und man hat ihn nur zu sammeln und zu messen. Ein wenig Ueberoxyd bleibt allerdings in Lösung; allein die Menge desselben beträgt kaum  $\frac{1}{100}$  und kann außerdem sehr genau bestimmt werden. Hier folgt das hierbei anzuwendende Verfahren:

Man nimmt eine kleine Retorte, C, von einer Capacität von ohngefähr 100 Grammen Wassers: in dieselbe bringt man 3 Grammen des Manganüberoxyds und 25 Cubikcentimeter (ohngefähr 46 Grammen) sehr concentrirte Schwefelsäure. Mit dem Halse bringt man eine Röhre D, von sehr gleichförmigem Durchmesser in Verbindung, deren Ende die Biegung hat, wie es die Figur zeigt, damit es nach der Operation aus dem Wasser hervorrage. E ist eine graduirte Glocke, die zur Aufnahme des Sauerstoffgases dient; dieselbe ist in eine andere Glocke oder Wanne F gestellt. Das Sperrwasser muß alkalisch seyn, damit die Kohlensäure, die sich aus dem Manganoxyd mit entbinden kann, absorbirt wird.

Ehe man das Experiment anfängt, läßt man die, mit der Röhre versehene Retorte die Temperatur des Ortes annehmen, die man sich, nebst dem Barometerstand notirt; hierauf führt man den umgebogenen Theil der Röhre D unter die graduirte (und mit der Sperrflüssigkeit gefüllte) Glocke und fängt an zu erhitzen. Man bringt die Schwefelsäure ins schwache Kochen; die sich entbindenden Dämpfe verdichten sich in den nächsten Theilen des Halses der Retorte, und fließen, wegen der Neigung des Halses nach C, wieder in die Retorte zurück. Das Halsende der Retorte erhitzt sich

hierbei nicht, und der Kork in derselben bleibt durchaus unbeschädigt. Um jedoch jedenfalls der Verkohlung des Korkes vorzubeugen, läßt man die Röhre etwas über den Kork hinaus in den Hals der Retorte treten; allein die Vorsicht ist nicht nöthig, sobald man die Operation mit Behutsamkeit leitet. Das Ende der Operation kündigt sich durch das Aufhören der Gasentwicklung und auch durch die grünliche Farbe und das Durchsichtigwerden des schwefelsauren Manganoxyduls in der Retorte an. Ist das Experiment beendigt, so entfernt man den Ofen, um eine schnelle Erkaltung zu bewirken; man bringt die Sperrflüssigkeit außer und innerhalb der Glocke in ein gleiches Niveau und nimmt die Röhre ab.

Es bleibt jetzt nur übrig, das in der Glocke enthaltene Gas zu messen, und die Correctionen für den Feuchtigkeitsgehalt, die Temperatur und den Barometerstand vorzunehmen. Wenn zwischen Anfang und Ende der Operation ein großer Zwischenraum statt hatte, so kann der Unterschied der Temperatur und des Druckes dieser beiden Zeitpunkte merklich verschieden seyn, und es ist dann nöthig die Capacität der Retorte zu bestimmen, was aber nicht die geringste Schwierigkeit hat; man braucht nämlich nur die Menge Wassers zu messen, die nöthig ist, um die Retorte bis an den Kork damit anzufüllen; diese Menge giebt das Volumen der Luft, auf die sich die Correction mit erstrecken muß; die Bestimmung der Luft in der Röhre kann, als eine zu unbedeutende Differenz gebend, übergangen werden.

Wir haben gesagt, daß ein wenig Manganüberoxyd in Auflösung bleibe; wirklich ertheilt der Rückstand in der Retorte, in Wasser gelöst, dem letztern eine sehr merkliche rosenrothe Farbe. Um die Menge dieses Ueberoxyds oder vielmehr dessen überschüssigen Sauerstoff in Bezug auf das Manganoxydul zu bestimmen, fügt man eine Auflösung der arsenigen Säure hinzu, die von der Beschaffenheit

ist, daß ein Volumen derselben genau 1 Volumen Chlorgas  $\equiv \frac{1}{2}$  Volumen Sauerstoffgas, zu verändern vermag. Auf diese Weise verfahren gaben uns 3 Grammen Manganüberoxyd 341,5 Cubikcentimetres trockenes Sauerstoffgas von 0° C. und 0<sup>m</sup>,760 Druck, und um die Manganüberoxydlösung zu entfärben, waren 6,4 Cubikcentimetres der Normalarseniklösung nöthig, welche eben so viel Chlor oder halb so viel, d. i. 3,2 Cubikcent. Sauerstoffgas entsprechen. Folglich gaben die 3 Grammen Manganüberoxyds im Ganzen  $341,5 + 3,2 = 344,7$  Cubikcentimetres Sauerstoffgas.

Um nun zu erfahren, wie viel von diesem Manganüberoxyd nöthig ist, um 500 C. C. oder  $\frac{1}{2}$  Litre Sauerstoffgas  $\equiv$  1 Litre Chlor zu liefern, sagt man

$$344,7 : 3 = 500 : x$$

woraus folgt, daß  $x = 4,352$  ist; d. h. wenn man 4,352 Grammen von diesem Manganüberoxyd mit Salzsäure behandelt, so wird man genau ein Litre Chlorgas erhalten. Wenn das Manganüberoxyd rein gewesen wäre, so würden nur 3,980 Grammen desselben dazu nöthig gewesen, der Unterschied giebt die Menge der fremdartigen Beimengungen, in Wasser, Eisenoxyd etc. bestehend \*).

### Bereitung der normalen Auflösung der arsenigen Säure.

Man macht diese Auflösung mittelst Salzsäure, die mit der Hälfte ihres Volumens Wasser verdünnt ist. Die arsenige Säure muß in ein feines Pulver verwandelt und

---

\* Es kommen vorzüglich Manganit  $\equiv \text{Mn}_2 \text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$  und Pyrolusit  $\equiv \text{MnO}_2$  in den verschiedensten Verhältnissen mit einander gemengt im Handel unter dem Namen *Braunstein* vor; es wird deshalb nöthig, daß zu den obigen Experimenten Braunstein verwendet werde, der von einer Parthie innigst gemengten Braunsteins abstammt. A. d. Uebers.

die Salzsäure frei von schwefeliger Säure seyn; denn diese letztere Säure, indem sie sich leicht in Schwefelsäure verwandelt, würde die Qualität der arsenigen Säure verändern. Man sättigt die Salzsäure mit der arsenigen Säure in der Kochhitze und schreitet nach dem Erkalten zur Gehaltbestimmung, d. h. man sucht sie von dem Gehalte zu erhalten, daß ein Volumen davon auch genau 1 Volumen der normalen Chlorklösung zersetzt. Es ist unerläßlich, daß die Lösung der arsenigen Säure mit einer Säure bewerkstelligt sey, und selbst daß sie noch einen Ueberschuß davon, nach der Mischung mit der Chlorverbindung, deren Gehalt man bestimmen will, enthalte, indem sonst die Einwirkung zwischen der arsenigen Säure und der Chlorverbindung unvollständig bleibt. Diese Einwirkung ist alsdann augenblicklich; die arsenige Säure scheint selbst vor dem Indig angegriffen zu werden. In der That, wenn man die Arsenikflüssigkeit mit einer Lösung von Indig in Schwefelsäure schwach blau färbt, und wenn man in dieselbe nach und nach die Chlorverbindung gießt, so bleibt die blaue Farbe sehr lange unverändert und wird nur dann vom Chlor angegriffen, wenn die letzten Anthelle der arsenigen Säure durch das Chlor in Arseniksäure umgewandelt worden sind.

Dieses Bleiben der blauen Farbe des Indigs mitten in der Arseniklösung, giebt ein eben so einfaches als sicheres Mittel ab, die Fortschritte der Operation und genau den Augenblick, wo sie sich zu Ende neigt, zu erkennen; denn sobald die arsenige Säure gänzlich umgewandelt, verschwindet die blaue Farbe durch den geringsten Ueberschuß an Chlor augenblicklich und die Flüssigkeit wird durchsichtig und hell wie Wasser.

Nach dieser kurzen Erörterung haben wir nun zur Gehaltbestimmung der Arseniklösung überzugehen; hierzu ist

ihren Morphinmgehalt sehr verschieden vorgekommen. Bei allen, selbst bei den geringsten ließen sich jedoch die oben erwähnten Thränen mehr oder weniger deutlich wahrnehmen.

Die beste Sorte kömmt in rundlichen Broden von anderthalb Pf. Gewicht vor; diese sind von Außen meist hart, im Inneren jedoch mehr oder weniger weich, mit einem Mohnblatt eingehüllt und nur hin und wieder mit dem Samen von *Rumex* bestreut. Alle rundliche Brode zeigen beim Zerreißen die erwähnten glänzenden Thränen in höchster Vollkommenheit und sind von lichtbrauner ins Gelbe sich neigender Farbe und lebhaftem Opiumgeruch. Es befinden sich oft in einer und derselben Kiste einzelne dünne, platte und weiche Stücke welche beim Zerreißen keine Thränen mehr erkennen lassen und auch geringer an Morphinmgehalt sind. — Erschöpft man ein unzerkleinertes Stück der rundlichen Kuchen mit kochendem wasserhaltigem Weingeist, so bleibt fast nichts als die Epidermis der Mohnköpfe zurück, an welcher man deutlich die netzförmige vegetabilische Structur erkennen kann. Der wässrige Auszug ist von hellgelber Farbe und giebt 13 bis 13½ Procent des angewandten Opiums reines Morphinm. Codein konnte ich kaum mehr als ein viertel Procent erhalten.

Eine zweite Sorte ist der eben beschriebenen ganz ähnlich nur ist sie im Inneren von dunkler Farbe und giebt in der Regel nur 11, höchstens 12 Procent Morphinm.

Bei einer dritten Sorte sind die ¾ Pfund schweren Brode von fast kugelförmiger Gestalt und sehr sorgfältig und reinlich in Mohnblätter von gelber Farbe eingehüllt. Der Geruch ist nicht mehr rein opiumartig, sondern mehr dämpf. Reißt man ein solches Brod von einander, so bemerkt man im Innern fast immer eine kleine, mit gelbem und weißem

in dergleichen Arbeiten haben, ist diese Art des Abmessens sehr bequem und einfach; allein für den Ungeübten, namentlich wenn er zu fürchten hat, die Flüssigkeit bis in den Mund aufzusaugen, was nicht ohne Gefahr ist, rathen wir, die Pipette durch Eintauchen zu füllen.

Zu diesem Ende bringt man die Flüssigkeit in eine, mit weiter Oeffnung versehene Flasche K, die zugleich tief genug ist, damit sich die Pipette von selbst ganz anfüllen kann, wie dies die Figur zeigt. Ehe man sie herauszieht, verschließt man die obere Oeffnung mit dem Zeigefinger und vollendet wie oben die genaue Abmessung. Das Fläschchen muß mittelst eines Korkstöpsels genau verschlossen seyn, damit das Verdampfen der Flüssigkeit verhindert ist; es wird selbst sehr bequem seyn, wenn die Röhre der Pipette durch den Kork hindurchgeht und mit ihm vereinigt bleibt.

Das einfachste von allen Mitteln jedoch, um eine Abmessung von 10 Cubikcentimetres zu machen, zumal das gefahrvolle Aufsaugen der Arsenikflüssigkeit betreffend, ist das, sich der Röhre L. zu bedienen, die, wie aus der Figur klar seyn wird, schief abgestutzt ist; sie faßt 10 Cubikcentimetres bis zu dem rundum angebrachten Striche *b*. Um die Abmessung zu vollenden, bedient man sich der kleinen Röhre *l*, mit der man Flüssigkeit aus der größeren Röhre herausheben und hineinbringen kann, bis daß dieselbe aufs genaueste an den Strich *b* reicht, wenn das Auge genau in derselben Höhe von demselben Striche ist. Um dieses Mäßen zu leeren, neigt man es so, daß der obere Rand der Oeffnung nach unten kömmt; nach dem Ausfließen der Flüssigkeit giebt man der Röhre einige Stöße, um die hängen gebliebenen Tropfen herauszutreiben. M ist ein kleines Glaskännchen, welches zum Abmessen der Lösung der

Chlorverbindung dient, deren Gehalt man bestimmen will. 100 seiner Theile sind = 10 Cubikcentimeters, gleich dem Maasse H u. L., die eben beschrieben wurden. Es muß nahe denselben Durchmesser haben, wie jene Mäschchen und 180 bis 200 Theilungen besitzen (wovon jede =  $\frac{1}{10}$  C. C. ist)\*). Die Theilstriche würden zu nahe aufeinanderfallen, wenn man sie alle anbringen wollte. Man beschränkt sich daher darauf, nur einen für zwei zu ziehen, so daß jeder Theilstrich  $\frac{2}{10}$  C. C. anzeigt; vermittelst des Augenmaasses wird man die Hälfte davon leicht bestimmen können. Die kleinste Quantität, die sich aus dem Kännchen ausgießen läßt, ist ein Tropfen; es ist nöthig den Werth desselben in Bezug auf eine Theilung des Kännchens zu kennen. Man erfährt dies, wenn man für eine gewisse Anzahl der Theilungen die Tropfen zählt. Hat man z. B. von 0° bis 10° 15 Tropfen gezählt, so entspricht jedem Grade  $\frac{15}{10}$  =  $\frac{3}{2}$  Grad. Um zu verhüten, daß an dem Kännchen nichts herabfließe, muß der Schnabel desselben mit ein wenig Wachs überzogen werden, was sich leicht bowerkstelligen läßt, wenn man denselben so weit erhitzt, daß er, mit Wachs gerieben, das Schmelzen desselben veranlaßt.

N, ist eine Pipette für die Arseniklösung, die nach Be-  
lieben 1, 2 oder 5 Cubikcentimeters faßt.

O, ein kleines, mit einem Glasstöpsel versehenes Fläsch-  
chen, welches 90 bis 100 Grammen Wasser enthält. Es  
hat dieselbe Bestimmung, wie der Becher G und dient, wie

---

\*) Anstatt das Kännchen in gleiche Theile abzutheilen, die das Volumen der Lösung der Chlorverbindung ausdrücken, kann man es auch auf die Weise graduiren, daß es unmittelbar den Chlorgehalt angiebt; durch eine solche Eintheilung würde man des Gebrauchs der Tabelle, die Seite 21 mitgetheilt wurde, ent-  
hoben seyn.

dieser zur Mischung der Chlorverbindung mit der Arseniklösung.

P, ein Fläschchen, welches die vermittelst Schwefelsäure gefertigte Indiglösung enthält; dieselbe muß in einem solchen Grade verdünnt seyn, daß nur ein Tropfen von der 100grädigen Chlorverbindung nöthig ist, um 6 bis 8 Tropfen von jener zu entfärben. Dieses Fläschchen ist mit einem Korkstöpsel verschlossen, durch den eine Glasröhre von 3 bis 4 Millimetres innerem Durchmesser geht und bis in die Indiglösung reicht. Will man die Arseniklösung blau färben, so zieht man die Röhre heraus, und macht mit einem leichten Stosse den Tropfen der Indiglösung los, der daran hängt.

Q, ein Gefäß, welches bis zu dem Striche c einen Litre faßt: es ist zum Messen der Lösung der Chlorverbindung bestimmt, dessen Volumen stets ein Litre seyn muß.

Dieses sind die zum Geschäft der Chlorometrie nöthigen Geräthschaften; wir schreiten nun zu dem Verfahren, den Gehalt der Arseniklösung festzustellen, d. h. sie so zu qualificiren (zu graduiren), daß ein Volumen der normalen Chlorverbindung genau auch ein Volumen der Arseniklösung vollkommen verändert.

Von der sehr starken Arseniklösung bringt man z. B. zwei Cubikcentimeter, vermittelst der Pipette N, oder  $\frac{1}{4}$  des Maasses H in den Becher G, und färbt sie schwach blau vermittelst eines Tropfens der Indiglösung. Hierauf füllt man das Kännchen M bis zu der Theilung 0° mit der normalen Chlorlösung an und, indem man es mit der einen Hand hält und ihm eine drehende Bewegung ertheilt, gießt man mit der andern Hand die Chlorlösung des Kännchens hinzu. Sobald die Indiglösung sich zu verändern anfängt, bringt man einen neuen Tropfen davon hinzu, und fährt so fort, bis daß die blaue Farbe derselben ganz schnell verschwindet. Der Versuch ist alsdann beendigt.



Nehmen wir an, daß 92 Theile der Chlorklösung des Rännchens hierbeiconsumirt wurden, so muß auch die Stärke der Arseniklösung = 92° seyn; da man nur mit  $\frac{1}{5}$  derselben experimentirte, so muß ihre Stärke 5 Mal größer, also =  $5 \times 92 = 460^\circ$  seyn.

Ist diese erste Bestimmung genau, so hat man nur nöthig, die Arseniklösung durch das 3,60fache ihres Volumens Wasser zu verdünnen, um sie von 100° zu erhalten. Wir wollen nun annehmen, daß man etwas weniger Wasser zugesetzt hätte, so daß 102 Theile der Chlorkalklösung nöthig wären, um ein ganzes Volumen der (jetzt verdünnten) Arseniklösung zu zersetzen, so würde sie noch um 2° zu stark seyn. Um sie auf 100° zurückzuführen, wird man ihren Umfang in dem Verhältnisse von 100 zu 102 vermehren, also so oft noch 2 Theile Wasser zufügen, als 100 Theile der Lösung vorhanden sind. Es sey z. B. das Volumen der Lösung = 2,430 Litres, so hat man

$$\frac{2,430}{100} \times 2 = 0,0486 \text{ Litres}$$

oder 48,6 Grammen Wassers weiter hinzuzusetzen \*).

Die Qualitätsbestimmung der Arseniklösung ist aladann vollendet; jedoch wird man sehr wohl thun, sie zu widerholen \*\*).

### Untersuchung des Chlorkalks.

Ist die normale Arseniklösung angefertigt, so hat die Untersuchung der Chlorverbindung keine Schwierigkeit.

\*) In der Originalabhandlung befinden sich an dieser Stelle einige Fehler, die wir verbessert haben. Wir haben uns aber nicht eher erlaubt, den ganzen Satz zu ändern, als bis wir uns von Hn. Gay-Lussac selbst die Zustimmung verschafft hätten.  
D. R.

\*\*) Kann man auf die Reinheit der arsenigen Säure zählen, so erhält man unmittelbar eine normale Arseniklösung, indem man 4,439 Grammen der arsenigen Säure in Salzsäure auflöst und

Nachdem man aus der Masse des zu untersuchenden Chlorkalks an verschiedenen Punkten Proben genommen und daraus eine Mischung von mittlerer Qualität angefertigt hat, wiegt man davon 10 Grammen ab, zerreibt sie mit ein wenig Wasser in einem Porcellanmörser R, fügt nach und nach mehr von letzterem hinzu, und gießt das Gelöste in das, einen Litre enthaltende Gefäß Q ab. Man verreibt hierauf aufs Neue, unter Zufügen von Wasser, und setzt diese Operation so lange fort, bis sämmtlicher Chlorkalk gelöst und zerrieben in das Gefäß Q übergeführt worden ist, worauf die Flüssigkeit bis zu einem Litre durch Zufügen von Wasser vermehrt und das Ganze gut durch einander gemischt wird.

Ist dieß geschehen, so füllt man das Kännchen mit der Chlorkalklösung bis zu der ersten Theilung 0° an, bringt in den Becher G ein Mäßchen H von der Arseniklösung, die mit der Indiglösung schwach blau gefärbt wurde, und gießt nach und nach, indem man den Becher mit der einen Hand fortwährend in drehender Bewegung erhält, die Chlorkalklösung des Kännchens, die man in der andern Hand hält, hinzu. So wie hierbei die blaue Farbe an Intensität verliert und fast zu schwinden anfängt, erhöht man sie durch Hinzufügen von einem Tropfen der Indiglösung. Von diesem Augenblick an muß man sehr vorsichtig seyn; man gießt dann nur langsam und tropfenweise Chlorkalklösung zu; denn am Ende der Operation selbst entfärbt sich die Arseniklösung augenblicklich und wird hell wie Wasser. Hat man bis zu diesem Punkte z. B. 108 Theilungen der

---

die Lösung mit so viel Wasser verdünnt, daß das Ganze den Umfang eines Litres gewinnt. Ich habe dieses Mittel sehr oft angewandt; ich kann selbst sagen, daß die arsenige Säure des Handels mir zuweilen, auf  $\frac{1}{100}$  genau dasselbe Resultat, wie die durch Auflösung und Trocknen gereinigte Säure gegeben hat.

Chlorkalklösung verbraucht, um das Maafs der Arseniklösung zu zersetzen, so ist die Qualität des Chlorkalks laut Tabelle =  $92^{\circ},6$ .

Diese Bestimmung kann als ziemlich genau betrachtet werden, weil man nur 2 Tropfen der Indiglösung hinzugesetzt hat, was ungefähr  $\frac{1}{3}$  eines Grades gleich kommt; wenn man aber einen gröfsern Grad der Genauigkeit verlangt, so muß man den Versuch, ohne die Arseniklösung zu färben, wiederholen; man gießt dann 106 bis 107 Theilungen der Chlorkalklösung hinzu, und fügt alsdann nur einen Tropfen der Indiglösung bei, welche Menge genügen wird, um das Geschäft zu vollenden.

Nehmen wir an, daß immer noch 108 Theilungen der Chlorkalklösung erforderlich waren, um das Maafs der Arseniklösung zu zersetzen, so wird der letzte der hinzugefügten Tropfen nur zum Theil nöthig gewesen seyn; es ist daher natürlich, ihn in 2 gleiche Theile zu theilen, wovon nur der eine dieser Theile in Rechnung gezogen werden kann. Da nun ein Tropfen des Kännchens gleich ist  $\frac{2}{3}$  einer Theilung desselben Kännchens, so ist die Hälfte davon =  $\frac{1}{3}$  von den 108 Theilungen abzuziehen, was  $107\frac{2}{3}$  gibt, oder die Qualität des Chlorkalks von  $92^{\circ},6$  auf  $92^{\circ},8$  erhebt.

Anderer Seits können 2 Tropfen der Indiglösung wohl ungefähr  $\frac{1}{3}$  Tropfen der Chlorkalklösung bedürfen, welcher somit zu viel angewandt worden ist. Da man nun eines Theils  $\frac{1}{2}$  Tropfen der Chlorkalklösung, der nicht gewirkt hat, abziehen muß, andern Theils aber die zweite Hälfte betrachten kann, als habe sie zur Entfärbung des Indigs gedient, so darf man die Rechnung nicht mit dem letzten Tropfen, der die Entfärbung hervorbrachte, führen. Die angewandte Chlorkalklösung wird für diesen Fall gleich seyn  $107\frac{1}{3}$  Theilungen, was einer Qualität von  $93^{\circ},1$  entspricht.

Diese Details sind für den Handel sehr umständlich und

kleinlich; sie wurden nur angegeben, der Genauigkeit wegen, die das Verfahren gestattet. Außerdem könnte der Fehler, der von einem Tropfen der Chlorkalklösung abstammt, sehr verringert werden, wenn man größere Maafse anwendete; allein der Werth des Chlorkalks erfordert keinen so genauen Grad der Bestimmung. Endlich ist es bei der Bestimmung der normalen Arseniklösung gestattet, den letzten Tropfen der normalen Chlorlösung zu rechnen oder nicht zu rechnen, indem man bei den Untersuchungen der Chlorverbindungen auf dieselbe Weise verfährt. Dieß ist viel einfacher und eben so genau, und wir werden in dieser Anweisung angeben, daß der letzte Tropfen der Chlorkalklösung, welcher die Entfärbung bewirkte, angesehen wurde, als mache er einen Theil des Volumens der angewandten Chlorverbindung aus.

### Einige Anwendungen.

Man wird sich erinnern, daß die Qualität des Chlorkalks von 10 Grammen desselben bestimmt wurde, welche den hundertsten Theil eines Kilogramms ansmaachen.. Hat man z. B. die Qualität von 95° für einen Chlorkalk gefunden, so wird ein Kilogramm desselben 9500° enthalten.

Man fragt, wie viel Kilogramme dieses 95grädigen Chlorkalks nöthig sind, um davon eine Lösung in Wasser von 150 Litres anzufertigen, die 15° zeigt?

Die Auflösung soll 15° X 150 = 2250° enthalten. Man wird daher die Zahl der Kilogramme, die man dazu anzuwenden hat, finden, wenn man folgende Proportion ansetzt

$$9500^{\circ} : 1 = 2250^{\circ} : x,$$

$$\text{d. } x = \frac{2250}{9500} = 0,237 \text{ Kilogr.}$$

Es sind folglich nur 237 Grammen Chlorkalks zu nehmen, um der Aufgabe Genüge zu leisten.

Es sey eine Auflösung von 150 Litres Ch. kalk zu 15° bis zu 40° zu erhöhen, wie viel Chlorkalk zu 95° muß ihr zugefügt werden?

Man hat in der Auflösung  $15^\circ \times 150 \text{ Litres} = 2250^\circ$ ; bis zu 40° erhöht, wird sie enthalten  $40^\circ \times 150 = 6000^\circ$ ; das, was zugefügt werden muß, gibt der Unterschied der beiden Werthe, oder ist  $= 6000^\circ - 2250^\circ = 3750^\circ$ , folglich hat man die Proportion

$$9500 : 1 = 3750^\circ : x,$$

$$\text{d. i. } x = \frac{3750}{9500} = 0,395 \text{ Kilogr.}$$

Es sind also jener Lösung noch 395 Gramm des 95-grädigen Chlorkalks zuzusetzen.

Es sey eine Auflösung von 150 Litres Chlorkalks zu 235° gegeben, wie viel Wasser ist derselben zuzufügen, um sie auf 80° zurückzuführen?

Das ganze Volumen der Lösung, nachdem das Wasser zugesetzt worden, sey  $= x$ , so hat man

$$80^\circ \times x = 235^\circ \times 150,$$

$$\text{d. i. } x = \frac{235 \times 150}{80} = 440,6 \text{ Litres.}$$

Man wird also  $440,6 - 150 = 290,6$  Litres Wasser jener Auflösung hinzuzusetzen haben.

Wie bestimmt man die Qualität einer sehr schwachen Chlorkalkauflösung?

Anstatt ein ganzes Maas der Arseniklösung anzuwenden, nimmt man nur  $\frac{1}{10}$  oder 1 Cubikcentimetre davon mit der Pipette N, und sucht nun den Gehalt wie gewöhnlich, theilt aber das Resultat durch 10. Man hätte z. B. gefunden, daß 200 Theilungen der Chlorkalklösung erforderlich waren, um  $\frac{1}{10}$  der normalen Arseniklösung zu zersetzen. Der Gehalt, laut Tabelle, ist dann 50°, und indem man durch 10 dividirt, erhält man 5°.

Wie verfährt man in der Bestimmung der Qualität einer sehr starken Chorkalklösung?

Dies läßt sich direct bewerkstelligen: man findet z. B., daß nur 30 Theilungen der Lösung nöthig sind, so entspricht dies einem Gehalte von  $500^{\circ}$ ; eine größere Genauigkeit wird man jedoch erreichen, wenn man 5 Maasse der Arseniklösung anwendet. Die Qualität sey hier  $= 99^{\circ}$ , und indem man sie mit 5 multiplicirt, erhält man  $495^{\circ}$ , ein Resultat, was mehr Zutrauen, als das vorhergehende verdient.

### Reduction der Chlorometergrade auf Umfang und Gewicht des Chlors.

Nach der angenommenen Eintheilung entspricht ein Grad einem Hundertstel Litre, folglich repräsentiren z. B.  $95^{\circ}$  für 10 Grammen Chlorkalks 0,95 Litres, für 100 Grammen also 9,5 und für 1 Kilogramm  $= 1000$  Grammen 95 Litres. Indem man also in Gedanken den Gehalt auf 1 Kilogramm Chlorkalks bezieht, drückt die Zahl der Grade genau die Anzahl der Litres an trockenem Chlorgas bei  $0^{\circ}$  C. und 0,76 Metres Druck aus.

Ein Litre Chlorgas wiegt unter den bezeichneten Umständen 3,1689 Grammen. Man hat also für 1 Kilogramm Chlorkalk so oft diese Gewichtsmenge an Chlor, als man Grade durch das Chlorometer erhalten hat. Ist z. B. die Qualität des Chlorkalks  $= 108^{\circ}$ , so enthält 1 Kilogramm desselben  $3,1689 \times 108 = 842,2$  Grammen Chlor.

**Bestimmung der Qualität des Chlorkalks, indem man die Arseniklösung in die des Chlorkalks gießt.**

Wir haben von dieser Operationsweise schon die Vortheile und die Nachtheile bezeichnet; die Vortheile sind die, daß man unmittelbar durch das Volumen der verbrauchten Arseniklösung die Qualität der Chlorverbindung erhält; die

Nachtheile die, daß durch die saure Lösung ein bedeutender Verlust an Chlor aus dem Chlorkalk sich ergibt: diesem fügen wir noch bei, daß das Ende der Operation sich nicht so leicht, wie beim umgekehrten Verfahren, anzeigt. Diese Unannehmlichkeiten kann man jedoch vermeiden, wenn man auf folgende Weise verfährt:

Das Maas der Chlorkalklösung bringt man in die kleine, mit einem Glasstöpsel zu verschließende Flasche O, und gießt nach und nach die Arseniklösung mittelst des Kännchens M hinzu, während man das Fläschchen nur leicht bewegt. Von Zeit zu Zeit verschließt man es mit dem etwas feuchten Stöpsel und schüttelt es stärker. Man kann so ohne Schwierigkeit die Operation vollenden; allein wie erkennt man das Ende derselben?

Dies wird man gewahren können, wenn man von Zeit zu Zeit einen Tropfen der Indiglösung zufügt; so oft dieser zersetzt wird, ist Chlor im Ueberschuß vorhanden, und der letzte Tropfen, der nicht mehr entfärbt wird, zeigt das Ende der Operation an. Diese zahlreichen Proben machen jedoch das Experiment unsicher, so daß man es wiederholen muß.

Beim zweiten Versuche, bei dem man die Qualität schon bis auf einige Grade genau schätzen kann, fängt man mit dem Zusetzen der Indiglösung erst an, wenn man in die Nähe der Grade der Schätzung kommt.

Bei diesem Verfahren ist es bequemer, eine Arseniklösung, die durch Indig schwach gefärbt ist, anzuwenden; es versteht sich, daß dieselbe in diesem Zustande auf ihren Gehalt untersucht wurde. Man sieht ein, daß der letzte, nicht mehr nöthige Tropfen der Arseniklösung in der Gegend, wo er niederfällt, gefärbt bleiben muß. Dies ist's, worauf man zu achten hat; denn indem man bewegt, schwächt sich die Farbe so, daß sie aufhört bemerkbar zu seyn. Man könnte wohl die Arseniklösung so stark färben,

damit ein einziger Tropfen derselben die ganze Flüssigkeit wahrnehmbar zu färben vermöchte; allein hierbei würde man auf die Unbequemlichkeit stoßen, die man der Indiglösung für sich vorwirft.

Das eben angegebene Verfahren gibt mit dem vorhergehenden ganz identische Resultate. Ich habe die Probe darüber oft angestellt; ein Vorzug steht ihm jedoch nicht zu.

### Anwendung des Cyaneisenkaliums als chlorometrisches Reagens anstatt der arsenigen Säure.

Die Instrumente und die Manipulationen sind genau dieselben, wie für die arsenige Säure; wenige Worte sind folglich nur nöthig, um das chlorometrische Verfahren mit dem Cyaneisenkalium zu verstehn.

Die Auflösung wird anfangs auf dieselbe Weise bereitet, wie die Arseniklösung, so daß ein Volumen davon genau auch von einem Volumen der normalen Chlorklösung verändert wird. Von dem Cyaneisenkalium des Handels hat man ungefähr 35 Grammen nöthig, um einen Litre der Lösung darzustellen.

Die Lösung des Cyaneisenkaliums hat keine, oder doch nur eine äußerst geringe Wirkung auf den Chlorkalk; macht man die Lösung aber vor der Mischung sauer, so wirkt sie augenblicklich auf die Chlorverbindung und nimmt eine gelbe Farbe an, die sie während der Operation selbst noch nach der Sättigung behält. Um genau das Ende der Sättigung zu erkennen, fügt man einen Tropfen der Indiglösung zu der Salzlösung, welche sofort davon eine schöne grüne Farbe annimmt, die aus der Mischung des Gelben mit dem Blau entsteht. Diese Farbe fängt an in dem Verhältnisse sich zu schwächen und ins Gelbe überzugehen, als der Indig durch das Vorrücken der Sättigung sich zersetzt; ein neuer Tropfen bringt jedoch die grüne Farbe wieder hervor; end-



lich aber verschwindet sie plötzlich und geht in Gelb über, in dem Augenblicke nämlich, wo alles Cyaneisenkalium zersetzt worden ist. Mit einem Worte, der Gang der Operation ist genau derselbe, wie mit der arsenigen Säure. Die Genauigkeit des Resultats ist in dem einen, wie in dem andern Falle dieselbe, und wenn schon der Augenblick, wo die Sättigung statt hat, nicht ganz so verlässlich wahrzunehmen ist, wie mit der arsenigen Säure, so liegt dabei doch keine besondere Schwierigkeit vor.

Das, was wir von den 2 Verfahrensarten bei der Arseniklösung gesagt haben, d. h. die Lösung der Chlorverbindung in jene oder umgekehrt zu gießen, läßt sich genau auch auf die Lösung des Cyaneisenkaliums anwenden, so daß wir es für überflüssig halten, hier darüber noch Einzelheiten anzuführen.

#### Anwendung des salpetersauren Quecksilberoxyduls als chlorometrisches Reagens.

Das salpetersaure Quecksilberoxydul gibt, mit einer Auflösung von Chlornatrium (Kochsalz) oder mit Salzsäure versetzt, einen weißen Präcipitat von Quecksilberchlorür, der beim Zufügen einer Auflösung von Chlor oder Chlorkalk in wenigen Augenblicken vollständig verschwindet, und sich in Quecksilberchlorid umwandelt, wenn nämlich so viel freie Säure gegenwärtig ist, damit die Base der Chlorverbindung davon gesättigt werden kann. Es kann daher genügen, im Augenblick des Versuchs der Auflösung des salpetersauren Quecksilberoxyduls etwas Salzsäure zuzusetzen, welche den doppelten Zweck erfüllen wird, nämlich die Base der Chlorverbindung zu sättigen und das Quecksilber im Zustande des Chlorürs zu fällen\*)

---

\*) Wenn das salpetersaure Quecksilberoxydul ausreichend sauer ist, um die Base der Chlorverbindung zu sättigen, so ist es besser nur Kochsalz zuzusetzen; denn setzt man zu viel Salz-

Die Instrumente und Manipulationen sind auch hierbei wieder dieselben, wie bei der Anwendung der arsenigen Säure oder des Cyaneisenkaliums. Nur hat man, und dieß ist ein besonderer Vortheil für das salpetersaure Quecksilberoxydul, keine Indiglösung nöthig, um das Ende des Versuchs gewahren zu können. Der Punct der Sättigung kündigt sich in dem Augenblicke an, wo der Niederschlag des Quecksilberchlorürs vollständig verschwunden ist, oder zu verschwinden veranlaßt wird, durch den Zusatz von einem Tropfen der Chlorverbindung. Ich rathe jedoch, den Versuch immer in dem Fläschchen O, anstatt in dem Becher G anzustellen, und dasselbe, nachdem es verschlossen worden, von Zeit zu Zeit stark zu schütteln; hierdurch vermeidet man einen Verlust an Chlor, dem man bei der Anwendung des Bechers G nicht entgehen kann. Indem ich beide Verfahrensarten bei einer und derselben Chlorverbindung anwandte, ist es mir begegnet, daß ich Unterschiede bis zu 5° für die Qualität auffand.

Bei der Anwendung eines verschließbaren Fläschchens kann man sowohl die Chlorkalklösung in die Lösung des Quecksilberoxyduls gießen, wie auch umgekehrt verfahren; die gefundenen Grade sind in dem einen wie dem andern Falle dieselben; operirt man aber in einem Gefäße mit weiter Oeffnung, so wird ein Verlust an Chlor entstehen, und die Qualitätsbestimmung kann bis zu  $\frac{1}{10}$  ungenau werden.

Die Anwendung des salpetersauren Quecksilberoxyduls als chlorometrisches Reagens betreffend, muß ich noch bemerken, daß Hr. Balland zu Toul dasselbe zuerst in einer Note an die Academie des Sciences vom 7. Dec. 1829 in Vorschlag gebracht hat. Sein Verfahren war jedoch sehr ungenau; denn er schrieb vor, die Chlorkalklösung in ein

---

säure zu, so bildet sich Königswasser, und die Qualität der Chlorverbindung wird dadurch verändert.

mit einem Fuß versehenes Glas zu bringen und die Lösung des salpetersauren Quecksilberoxyduls so lange hinzuzugießen, bis daß sich ein Niederschlag bildete, der durch Umrühren nicht wieder verschwinde. Da dieses Verfahren bedeutende Fehler veranlaßt, so konnte es nicht zur Bestimmung der Qualität des Chlorkalks angewandt werden.

Später, 1831, Vol. 46. p. 400 der *Annales de chimie et de phys.* nahm Hr. Marozeau die Anwendung des salpetersauren Quecksilberoxyduls wieder auf, aber ohne die Unannehmlichkeit, die ich eben bezeichnet habe, indem er vorschrieb, die Chlorkalklösung in die des Quecksilberoxyduls zu gießen. Diese Veränderung hat die Anwendung des Quecksilberoxyduls als chlorometrisches Reagens brauchbar gemacht, und ich kann die Vernachlässigung, in der es bis jetzt geblieben ist, nur dadurch erklären, daß man keinen richtigen Gebrauch davon zu machen wußte. So sind dem Anschein nach unwichtige und unbedeutende Schwierigkeiten oft ausreichend, um der Anwendung eines Verfahrens für die Praxis entgegen zu seyn, während geringe Veränderungen, die man damit vornimmt, ihm leicht Eingang verschaffen \*).

Die Darstellung des salpetersauren Quecksilberoxyduls ist ohne Schwierigkeit zu bewerkstelligen. Man wiegt 18,124

---

\*) Es ist uns angenehm, hier von Gay-Lussac selbst die Anwendung des salpetersauren Quecksilberoxyduls als chlorometrisches Reagens beachtet zu sehen. In Deutschland wurde dieses Mittel allerdings von Fabrikanten bei der Qualitätsbestimmung des Chlorkalks benutzt, jedoch deshalb dem Indig und andern chlorometrischen Reagentien, wie z. B. dem Gemische von schwefeliger Säure mit Chlorbaryum, nachgesetzt, weil man glaubte, daß sich, selbst bei Anwendung von Kochsalz als Fällungsmittel, durch den unumgänglich nöthigen Ueberschuß von Salpetersäure Königswasser bilden würde.

Anm. d. Uebers.

Grammen Quecksilber ab, löst es in der Kälte in ungefähr 200 Cubikcentimetres Salpetersäure von 22° B. auf, und verdünnt die erhaltene Auflösung mit destillirtem Wasser, bis das Ganze den Umfang eines Litres ausmacht. Wenn man sicher ist, daß alles Quecksilber als Oxydul vorhanden ist, so läßt sich die Flüssigkeit ansehen als bekannt in ihrem Gehalte; jedenfalls wird es jedoch nöthig seyn, sich von diesem Gehalte weiter zu überzeugen, ehe man Gebrauch davon macht. Dieß ist der Beweggrund, weshalb ich vorziehe, die Quecksilberauflösung ohne jene Sorgfalt zu bewerkstelligen, und den Gehalt an Quecksilberoxydul nachher zu ermitteln. Es ist hierbei gleichgültig, ob Quecksilberoxyd mit in der Lösung enthalten ist, weil dasselbe ohne Einfluß auf den guten Erfolg bei der Anwendung ist.

#### Schlußbemerkung über die drei so eben beschriebenen chlorometrischen Methoden.

Wir haben schon angegeben, daß diese 3 Methoden sich völlig ähnlich sind; dennoch entscheiden wir uns, der Anwendung der arsenigen Säure den Vorzug zu geben.

Jede der 3 Flüssigkeiten hat eine genügende Dauer. Eine Auflösung der arsenigen Säure, länger als 6 Monate mit reinem Sauerstoff in Berührung gelassen, hatte nicht die geringste Menge davon absorbiert. Von der atmosphärischen Luft ist eine Einwirkung noch weniger zu fürchten. Außerdem kann man, um jedes Verdacht einer Veränderung überhoben zu seyn, die Arseuiklösung, nachdem ihr Gehalt ermittelt, in Flaschen mit Glasstöpsel von  $\frac{1}{2}$  Litre, die ganz gefüllt werden, vertheilen; die Stöpsel bestreicht man mit etwas Talg. Eine solche Flasche voll dient zu 50 Versuchen.

Das Cyaneisenkalium scheint nicht die geringste Veränderung zu erfahren, vorzüglich im festen Zustande, und

nichts verhindert, nachdem die Qualität davon ermittelt wurde, dasselbe in diesem Zustande, zu Pulver verrieben, in verschlossenen Gläsern aufzubewahren. Man kann es selbst in Päckchen zu einem Litre vertheilen.

Das salpetersaure Quecksilberoxydul betreffend, so scheint es, als wenn dasselbe sich mit der Zeit verändern könne, jedoch äußerst langsam und ohne der Genauigkeit der Versuche je Abbruch bringen zu können; nachdem der Gehalt davon ermittelt, vertheilt man es in Flaschen von  $\frac{1}{2}$  Litre, die gut verschlossen werden.

Der Vorzug für das Ende des Versuchs hat sich die mit Indig schwach blau gefärbte Arseniklösung erworben. Im Augenblicke, wo der Versuch beendigt ist, entfärbt sich die Flüssigkeit und erscheint wie Wasser so hell.

Das Ende der Operation bei dem Gebrauche des Cyaneisenkaliums kündigt sich durch den Uebergang der grünen Farbe in die gelbe etwas weniger zuverlässig an; allein bei einiger Uebung läßt sich doch ohne bedeutenden Fehler gewahren.

Beim salpetersauren Quecksilberoxydul zeigt sich das Ende des Versuchs durch das Verschwinden des Niederschlags von Quecksilberchlorür an, also ohne dabei eine Färbung durch Indig zu Hülfe zu nehmen. Obschon dieses Ende nicht so zuverlässig wahrzunehmen ist, wie bei der arsenigen Säure, so kann dieß doch zu keiner Klage gegen das Verfahren dienen. Der Gehalt an Schwefelsäureverbindungen im Chlorür ist von keinem Belang; das schwefelsaure Quecksilberoxydul wird eben so gut wie das Chlorür zersetzt und zu Chlorid umgewandelt.

Die Verdünnung des Chlorürs verändert die Genauigkeit des Versuchs nicht. Mit einer Chlorverbindung, deren Gehalt  $= 100^\circ$  ist, erhält man, nachdem es mit der 4fachen Menge Wassers verdünnt ist, noch genau dasselbe Resultat,

nämlich den Gehalt von 30°. Hinsichtlich eines Unterschiedes zwischen dem Cyancisenkalium und dem salpetersauren Quecksilberoxydul bleibt nichts zu bemerken übrig.

### Untersuchung der Manganoxyde.

Die Untersuchung der Manganoxyde ist mit dem der Chlorverbindung so eng vereinigt und außerdem so wichtig, daß es uns hier unerläßlich schien, mit den entsprechenden Details den Weg anzugeben, wie sie zu bewerkstelligen ist.

Das Verfahren, welches uns das beste und zugleich das unmittelbarste zu seyn scheint, besteht darin, durch eine der chlorometrischen Methoden, die Menge Chlor zu bestimmen, welche ein constantes Gewicht von Manganoxyd zu liefern vermag. So wie aber die Apparate von großem Einfluß auf die Genauigkeit der Resultate sind und fürs Leben sich nur ein Verfahren empfehlen läßt, was leicht auszuführen ist, so ist es unser Augenmerk, diesen beiden Bedingungen nachzukommen.

Indem wir annehmen, daß das Manganoxyd ein wahres und vollkommen reines Manganüberoxyd ist, so müssen 3,980 Grammen davon ausreichen, um bei der Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure 1 Litre trockenes Chlorgas von 0° C. und 0,760 Metres Druck zu liefern. Dieses Chlor muß, in einer Kalilösung aufgefangen und diese bis zu dem Umfange von 1 Litre vermehrt, eine normale Chlorverbindung von 100° abgeben. Ein gleiches Gewicht eines andern Manganoxys, auf ähnliche Weise behandelt, wird eine Chlorverbindung geben, deren Gehalt treu der des Manganoxys ist. Es sey dieser Gehalt = 50°, so heißt dieß, daß dasselbe Gewicht an Braunstein dem Versuche unterworfen nur halb so viel Chlor zu liefern vermochte, wie das reine Manganüberoxyd gegeben hat, und sind von dem letztern P Gewichtstheile nöthig, so sind von dem zuletzt untersuchten

Oxyde  $P \times 100\%$  Gewichtstheile nöthig, um dieselbe Menge Chlor davon zu erhalten.

Herr Robiquet hat im Diction. de Technologie die Apparate beschrieben, welche ich zu diesen Versuchen anwende; ich habe sie jedoch seitdem vervollständigt. Anstatt einer langen gebogenen Röhre von ziemlich großem Durchmesser, in welcher ich das Chlor mittelst Kalkmilch oder Kalilauge aufsammele, bediene ich mich gegenwärtig eines Kolbens S von ungefähr  $\frac{1}{2}$  Litre Capacität und versehen mit langem weiten Halse. Folgendes ist die Beschreibung des ganzen Apparats.

t, ein kleiner Kolben von ungefähr 5 Centimetres Durchmesser; er ist zur Aufnahme des Manganoxyds bestimmt, was man mit Salzsäure behandeln will; über einem kleinen Ofen wird er mittelst Kohlenfeuer erhitzt, was auch über einer Weingeistlampe statt haben kann. Für den letzten Fall darf das Kölbchen nicht unmittelbar der Einwirkung der Flamme ausgesetzt, sondern muß in eine kleine Capelle von Eisenblech gesetzt werden.

u eine Röhre von geringem Durchmesser; sie muß so stark gebogen seyn, wie es der Eingang des Kölbchens S nur immer gestattet. Sie ist mit dem kleinen Kölbchen t mittelst eines Korkstößels verbunden; die Fugen verstreicht man mit einem Kitt aus Leinkuchenmehl und Wasser. Der Stößel selbst muß oben eine trichterförmige Vertiefung haben, in die man etwas weiches Wachs drückt, das man dann zum Schmelzen bringt, wodurch jeder Verlust an Gas zwischen der Röhre und dem Kork vermieden wird.

S ist ein Kölbchen, welches bis in den Hals reichend ungefähr  $\frac{1}{2}$  Litre einer Kali- oder Natronlauge von  $200^\circ$  nach dem Alkalimeter enthält, d. h. etwas mehr als das Doppelte, wie nöthig ist, um eine neutrale Chlorverbindung

zu bilden; denn ein Litre Chlorgas erfordert nur eine 88grädige Lauge.

T ist eine Röhre, welche bis zu dem Striche i 25 Cubikcentimetres faßt; sie ist zum Abmessen der Salzsäure, die zur Lösung des Manganoxys erforderlich ist, bestimmt.

### Verfahren.

Auf einem länglich viereckigen Stückchen Papier wiegt man 3,980 des, ein mittleres Muster ausmachenden und zu Pulver verwandelten Braunsteins ab, und rollt das Papier zusammen, um es in den Hals des Kölbchens einzusetzen zu können; mittelst einiger leichter Stöße bringt man so das Oxyd in das gerade gestellte Kölbchen; es bleibt hierbei eine sehr geringe Menge am Papier hängen, was jedoch beim fernern Gebrauche des Papiers nicht mehr statt hat. Man kann aber auch mittelst eines Trichters, dessen Schnabel so weit ist, wie es der Hals des Kölbchens erlaubt, das Oxyd unmittelbar in dasselbe eintragen. Hiernach setzt man 25 Cubikcentimetres rauchende Salzsäure zu und verbindet sofort die Röhre u, welche zuvor in den Kolben S eingesteckt wurde, mit dem Halse des kleinen Kölbchens. Das Chlor fängt sofort an sich zu entwickeln, treibt die atmosphärische Luft des kleinen Kölbchens vor sich her, die sich in dem obern Theile des großen, der als Recipient dient, ansammelt. Diese Luft treibt, in dem Maasse, wie sie sich ansammelt, die Kalilauge in den Hals des Kolbens, und bald würde hier davon ausfließen, wenn man nicht die Aufmerksamkeit beobachtete, von Zeit zu Zeit dieselbe durch Aufrichten des Kolbens, nachdem man sie mit der Lauge genügend geschüttelt, damit jede Spur von Chlor durch das Kali daraus absorbirt wurde, austreten zu lassen. Diese Operation zeigt wegen der Kleinheit und der Beweglichkeit des Apparats nicht die geringste Schwierigkeit; man kann sich jedoch



dieser kleinen Unbequemlichkeit überheben, wenn man das Kölbchen *t* so klein wählt, daß die Luft, die es enthält, leicht in dem Recipienten, ohne ein Ausfließen der Flüssigkeit zu veranlassen, Platz finden kann. Man beschleunigt die Chlorentwicklung, indem man das Kölbchen nach und nach erhitzt, und beendigt dieselbe dadurch, daß man den Inhalt zum völligen Kochen bringt. Die erzeugten Wasserdämpfe treiben alles Chlor in die Flüssigkeit; hat sich die Gasleitungsröhre bis zu der Stelle erhitzt, wo sie in die Lauge reicht, so ist der Versuch zu Ende gebracht, man zieht jetzt die Röhre aus dem Kolben *S*, und bewegt die Flüssigkeit so lange, bis die Absorption des Chlors vollendet ist. Man gießt jetzt die Flüssigkeit in das Gefäß *Q*, was die Capacität von 1 Litre hat, schwenkt den Kolben mehrere Male mit Wasser nach, das man mit der Chlorverbindung vereinigt, worauf das Volumen bis zu einem Litre ergänzt und wohl durch einander bewegt wird. Es ist jetzt nur noch übrig, die Qualitätsbestimmung nach der beschriebenen Methode vorzunehmen.

Bei der Schätzung des Werthes eines Braunsteins genügt es jedoch nicht allein, die Menge des Chlors zu kennen, die er geben kann, sondern man muß auch den Aufwand an Säure bestimmen, den er veranlaßt. Bei dem reinen Manganüberoxyde (dem Pyrolusite) wird z. B. die Hälfte der angewandten Salzsäure in Chlor umgeändert; war es hingegen eigentliches Manganoxyd (d. i. die Verbindung aus 1 M. G. Mangan + 1 ½ M. G. Sauerstoff), so wird von 3 Theilen der angewandten Säure nur 1 Theil in Chlor verwandelt werden. Endlich kann der Braunstein Eisenoxyd, Baryt und Kalk beigemengt enthalten, Körper, die im Verhältniß ihrer Menge eine Quantität Salzsäure consumiren.

Man kann leicht die Menge der angewandten Salzsäure bezüglich des erhaltenen Chlors ermitteln. Um 3,980 Grammen reines Manganüberoxyd, welche einen Litre Chlorgas

gehen, aufzulösen, hat man eine Menge Salzsäure nöthig, welche 175,72 acidimetrischen Graden entsprechen. Die Hälfte von dieser Säure, 87,86 Grade nämlich, sättigen das Manganoxydul, während die andere die 100 Grade Chlor liefert. Dies ist das Minimum der Säure, oder die Menge, die wenigstens consumirt wird; es fragt sich jetzt, ob man Salzsäure, wenn die Menge derselben gegeben ist, wird ohne Verlust in Chlor umwandeln können, indem man sie mit einem Ueberschusse von reinem Manganüberoxyde behandelt, d. h. ob man für 175,72 acidimetrische Grade der Salzsäure 100 Grade Chlor erhalten wird. Ich habe darüber den Versuch gemacht, und mich diesem Resultate bis auf  $\frac{5}{100}$  genähert.

In der That, 25 Cubikcentimeter Salzsäure, welche 285,7 alcalimetrischen Graden entsprechen, gaben, mit 8 Grammen Manganüberoxyds behandelt, 1 Litre Chlorklösung von 152°,1 Gehalt, was 267°,27 Säure entspricht. Nach den Versuchen waren 15° kohlensaures Natron nöthig, um die Manganklösung bis zu dem Punkte zu sättigen, wo der sich bildende Niederschlag nicht wieder gelöst wurde. Es waren somit 15° freie Säure, welche zu den 267°,27 gezählt 282°,27 geben. Man hatte aber 285°,7 angewandt; es fehlen folglich 3°,43, d. h. weniger als  $\frac{1}{100}$  der angewandten Menge. Das Experiment beweist also, daß auf 285°,7 der angewandten Säure 15° kommen, welche bei Gegenwart von Manganoxyd nicht in Chlor umgewandelt worden sind; dies macht ungefähr 5 Procent aus.

Um nun die consumirte Säure beim Behandeln der verschiedenen Manganoxyde zu bestimmen, nahm ich von jedem 3,98 Grammen, und löste sie in 25 Cubikcentimetres = 250°,2 Salzsäure auf. Ich habe mich überzeugt, daß das Eisenchlorid nicht durch das Manganüberoxyd zersetzt wird. Nach der Operation sättigte ich die freie Säure des Rückstandes mit

graduirtem kohlensauren Natron bis zu dem Punkte, wo der Niederschlag nicht wieder gelöst wird, wodurch ich die Menge der noch vorhandenen freien Säure erfuhr. Wie die Rechnung über einen untersuchten Braunstein sich hiernach nun stellen läßt, wird aus folgendem klar seyn.

### Deutscher Braunstein in krystallinischen Massen.

Erhaltenes Chlor . . . . .	$.95^{\circ},2 = 167^{\circ},3$ Säure.
Kohlensaures Natron zur Sättigung . .	$79^{\circ},0$ —
Verlust oder verschwundene Säure . . .	$3^{\circ},9$ —
	<hr/> 250°,2.

### Braunstein von Mayenne.

Sehr leicht in Salzsäure löslich; die Lösung wurde durch schwefelsaures Natron schwach getrübt.

Erhaltenes Chlor . . . . .	$52^{\circ},5 = 92,2$ Säure.
Kohlensaures Natron zur Sättigung . .	127,0
Verlust oder gebundene Säure . . . .	31,0
	<hr/> 250,2.

### Braunstein von Burgogne.

Die Auflösung erfolgte äußerst leicht.

Erhaltenes Chlor . . . . .	$68^{\circ},5 = 120,4$ Säure.
Kohlensaures Natron für die Sättigung .	103,0
Verlust oder verschwundene Säure . . .	26,8
	<hr/> 250,2.

### Braunstein von Dordogne.

Baryt- und eisenhaltig.

Erhaltenes Chlor . . . . .	$68^{\circ},1 = 119^{\circ},7$ Säure.
Kohlensaures Natron für die Sättigung .	103,0
Verlust oder weiter gebundene Säure . .	27,5
	<hr/> 250,2.

### Braunstein von Cher.

Sehr wenig eisenhaltig, Auflösung grünlich, Rückstand sandig.

Chlor . . . . .	53°,5 = 94° Säure.
Kohlensaures Natron zur Sättigung . . .	147
Verlust oder weiter gebundene Säure . .	<u>9,2</u>
	250,2.

**Braunstein aus England.**

Chlor . . . . .	87°,9 = 154°,4 Säure.
Kohlensaures Natron zur Sättigung . . .	82,0
Verlust oder verschwundene Säure . . .	<u>13,8</u>
	250,2.

Die Fundorte dieser Braunsteine kann ich jedoch nicht verbürgen; die Muster sind außerdem sehr wechselnd. Ich wollte damit auch nur Beispiele von der Art des Verfahrens in der Gehaltbestimmung der Braunsteine, in Bezug ihrer Anwendung auf Chlor, citiren. Die fremdartigen Körper, die Grade der Oxydation sind hierbei von geringem Belang; der Versuch zeigt, wie viel Chlor man erhält, und wie groß der Säureaufwand dabei ist, was die beiden einzigen Grundlagen in der Qualitätsbestimmung des Braunsteins für die Darstellung des Chlors sind. So wird der Braunstein von Cher, welcher nur 53°.5 anstatt 100° Chlor, wenn er vollkommen rein wäre, gibt, abgesehen von der Erhöhung der Transportkosten, welche durch fremdartige Beimengungen, größten Theils in Sand bestehend, veranlaßt werden und der Unbequemlichkeiten, die dieselben für die Apparate veranlassen, mit weniger Verlust an Salzsäure angewandt werden, als die Braunsteine von Mayenne und Bourgoigne.

Das Verfahren, was ich so eben beschrieben habe, um den Gehalt eines Braunsteins zu ermitteln, scheint mir das einfachste und zweckmäßigste zu seyn, vorzüglich da es sich eng an die chlorometrischen Arbeiten anschließt; mit gleicher Genauigkeit läßt sich aber auch das schon oben (S. 26.) angegebene Verfahren anwenden.

Ich habe geglaubt, noch eine andere sehr einfache Me-

thode weiter mittheilen zu können, welche darin würde bestanden haben, die Menge des nutzbaren Sauerstoffs in einem Braunstein durch die Menge des in verdünnter Schwefelsäure, bei Gegenwart dieses Braunsteins, löslichen Kupfers zu bestimmen; allein ich verzichte darauf, nachdem ich wahrgenommen, daß das Eisenoxyd, dem Braunstein ähnlich, die Auflösung des Kupfers in verdünnter Schwefelsäure begünstigt.

### Wichtige Beobachtung über die Salzsäure.

Für alle so eben beschriebenen Versuche ist es wesentlich, daß die Salzsäure rein, oder wenigstens doch frei von schwefeliger Säure sey; denn diese Säure absorbirt Chlor, und würde in diesem Verhältnisse einen Verlust daran bedingen. Die Salzsäure des Handels enthält davon fast immer, und zuweilen sogar bedeutende Quantitäten. Man entdeckt die Gegenwart und die Menge derselben, vermittelt der graduirten Chlorverbindung, die man in ein Maass, mit Indig schwach gefärbter Salzsäure gießt, genau dabei so verfabrend, wie mit der Arseniklösung. Die schwefelige Säure wird zunächst verändert und die blaue Farbe verschwindet nur in dem Augenblicke, wo Chlor in Ueberschuß vorhanden ist. Macht der erste Tropfen der Chlorverbindung die der Salzsäure ertheilte blaue Farbe schwinden, so enthält dieselbe keine schwefelige Säure; sind dazu hingegen 6° nöthig, so enthält sie sehr nahe an  $\frac{1}{100}$  ihres Volumens; denn 1 Volumen der schwefeligen Säure correspondirt sehr nahe einem Volumen Chlorgas. Hiernach wird man die schwefelige Säure leicht entfernen können, wenn man ein entsprechendes Volumen der Chlorverbindung hinzusetzt, man verdünnt jedoch hierdurch die Salzsäure, weshalb es besser ist, eine kleine Menge Salzsäure in einem Kolben mit Braunstein zu erhitzen, und das dadurch sich

entbindende Chlor vermittelt einer Röhre in die Säure so lange zu leiten, bis alle schwefelige Säure zersetzt ist. Die Salzsäure ist frei von schwefeliger Säure, wenn ein Tropfen der Chlorverbindung augenblicklich die Farbe des Indigs, die derselben ertheilt worden ist, zerstört, und frei von Chlor, wenn sie für sich diese Farbe nicht verändert.

(Annales de chimie et de physique Nov. 1835.)

---

## Ueber die Herstellung der Zündkraft der Platinschwämmchen;

von Dr. *Friedrich Mohr* in Coblenz.

---

Die Kraft des Platins verschiedene Gasarten miteinander zur Verbindung zu veranlassen, beruht auf dem wesentlichen Umstand der Reinheit der Oberfläche dieses Metalles, und sie kommt demselben, wie Faraday gezeigt hat, unter allen Gestalten als Drath, Platte oder Pulver zu. Was aber Reinheit der Oberfläche bedeute, ist ebenfalls durch denselben zuerst bestimmt ausgesprochen worden. Das Abwischen der Platinplatte, welche als + Pol der Säule gedient hatte, mit der reinsten Leinwand vernichtet diese Eigenschaft vollkommen. Es lag nun sehr nahe was bei den Platinschwämmchen allmählich die Zündkraft vernichten müsse. Die Form des Schwammes ist von allen die günstigste um diese Erscheinung hervorzubringen, nicht nur weil sie die größte Oberfläche darbietet, sondern auch weil der innere Theil des Schwammes vor jeder Berührung, und somit auch vor jeder Verunreinigung geschützt ist. Jedoch die bloße Berührung der atmosphärischen Luft wirkt sehr vermindern und zuletzt fast vernichtend auf diese Eigenschaft, wahrscheinlich