

durch von der der anderen Alkalien unterscheidet, scheint sich in einigen Umständen der Reaction zu nähern, welche Dumas und Boullay (Sohn) bemerkt hatten, als sie gewisse Aetherarten mit Ammoniak behandelten. Diese Beobachtung wird einen neuen Vergleichungspunct zwischen gewissen fetten Körpern und mehreren Aetherarten aufstellen.

Aus den Thatsachen und Beobachtungen, welche wir in dieser Abhandlung mittheilten, geht hervor:

1) Dass Kalium, wenn es mit einer stickstoffhaltigen organischen Substanz bis zum Dunkelrothglühen erhitzt wird, sich leicht und theilweise zu Cyankalium umwandelt, welches leicht durch ein Eisensalz erkannt werden kann.

2) Dass dieses Verfahren, welches unter den Verhältnissen, wo es angewandt wird, ziemlich empfindlich ist, um Stickstoff in einem kleinen Theile organischer Substanz zu entdecken, nicht ersetzt werden kann durch die Vertauschung des Kaliums mit Kalihydrat oder kohlensaurem Kali.

3) Dass die Anwendung dieser einfachen Methode zur Entdeckung des Stickstoffes in verschiedenen Producten des Organismus erlauben wird, eine Menge für die Pflanzen- wie für die Thierphysiologie wichtige Fragen zu lösen, ohne dass es nothwendig ist, diese Producte weitläufigen Untersuchungen zu unterwerfen.

XII.

Ueber ein neues chlorometrisches Verfahren.

Von

LASSAIGNE.

(*Compt. rend. 5. Sept. 1842. p. 503.*)

Es sind schon verschiedene Wege angegeben worden, sowohl die Menge des in Wasser gelösten freien Chlors, als auch diejenige zu bestimmen, welche aus den unterchlorigsauren Salzen durch die Zersetzung mit Säuren erhalten werden kann. Diese Mittel,

für die Künste, welche diese Substanzen anwenden, so nützlich, sind auf zwei Principe gegründet:

1) auf die Menge einer dem Gehalte nach bestimmten Indiglösung, welche von 1 Vol. trockenem Chlorgas bei 0° und 0,76 M. Barometerstand entfärbt werden kann;

2) auf die Reaction, welche dieses Gas auf eine Probenflüssigkeit von arseniger Säure ausübt.

Die Veränderungen, welche an dem letztern Verfahren von Gay-Lussac angebracht worden sind, haben ihm in jeder Hinsicht vor dem alten Mittel Vorzüge gegeben, denn dieses giebt oft falsche Resultate, welche von der Veränderung abhängen, die die bestimmte Indiglösung unter dem Einflusse des Lichtes und selbst in der Dunkelheit nach längerer oder kürzerer Zeit erleidet.

Das Verfahren, welches wir heute der Prüfung der Chemiker unterwerfen und welches wir vergleichsweise mit dem auf Indigo basirten ausgeführt haben, scheint uns vor jenem durch die Unveränderlichkeit der Probenflüssigkeit, welche man braucht, und durch die genauen und constanten Resultate, welche es liefern kann, den Vorzug zu haben. Dieses neue Verfahren beruht auf der genauen Kenntniss der Menge von trockenem Chlorgas, welche ein bestimmtes Gewicht reines Jodkalium zersetzen kann, um sich gänzlich in Chlorkalium und Chlorjod umzuwandeln, welche Verbindungen in Wasser löslich sind. Die vollständige Zersetzung wird leicht durch eine kleine Menge Stärkelösung angezeigt, welche, zur Jodkaliumlösung gesetzt, in dem Augenblicke eine Färbung hervorbringt, wo die chlorhaltige Lösung zugegossen wird, und dann nach und nach in Blau, Violett, Grün, Roth und Gelb übergeht, so lange als die kleinste Menge Jod frei vorhanden ist; sobald die Zersetzung beendigt ist, wird die entfärbte Probenflüssigkeit wieder durchsichtig und hell wie destillirtes Wasser; diese einfache Reaction erlaubt viel besser den Augenblick zu bemerken, wenn der Versuch beendigt ist, als die Lösung von Indigo in Schwefelsäure, welche, wie man weiss, stets mehr oder weniger rüthlich-gelb gefärbt bleibt.

Dieses Verfahren, welches sich anscheinlich dem von Houston Labillardière vor zwanzig Jahren vorgeschlagenen ein wenig nähert, unterscheidet sich jedoch dadurch, dass dieser

154 Lassaigue, üb. ein neues chlorometr. Verfahren.

Chemiker als Basis die Blaufärbung einer ungefärbten Lösung von Jod und Stärkemehl in kohlensaurem Natron benutzte, während unser Verfahren zwar auch das Jodstärkemehl als Erkennungsmittel anwendet, aber auf andere Principien gegründet ist.

1 Aeq. reines und geschmolzenes Jodkalium erfordert zu seiner vollständigen Zersetzung in Chlorkalium und Chlorjodid 6 Aeq. trocknes Chlor; man erhält durch diese Einwirkung 1 Aeq. Chlorkalium und 1 Aeq. Chlorjod, gebildet aus dem abgetrennten Aeq. Jod, welches sich hierauf mit 5 Aeq. Chlor verbunden hat. Nach diesen theoretischen Gründen zersetzt 1 Litre trocknes Chlorgas, welches 3,208 Gr. wiegt, bei 0° und 0,76 M. Druck 2,482 Gr. Jodkalium.

Löst man daher in einem Litre destillirtem Wasser diese Quantität Jodkalium auf, so erhält man eine Normalauflösung, welche zu ihrer völligen Zersetzung ein gleiches Volumen, d. i. ein Litre trocknes Chlorgas bei den oben angegebenen Bedingungen für die Temperatur und den Barometerstand erfordert, wie es der directe Versuch bewiesen hat.

Diese dem Gehalt nach bestimmte Lösung hält sich sehr gut in einer weithalsigen Flasche mit eingeschliffenem Stöpsel. Um sich der selben zu bedienen, nimmt man mit einer kleinen graduirten Pipette ein bekanntes Maass davon, giesst es in ein gewöhnliches Glas oder in ein Becherglas und setzt etwas Stärkelösung zu*). Wenn man nun den Gehalt einer einfachen Auflösung von Chlor in Wasser bestimmen will, so füllt man damit eine graduirte Burette mit umgebogenem Halse, wie sie gewöhnlich zu den chlorometrischen Versuchen angewandt wird, und setzt sie tropfenweise zur Jodkaliumlösung, die mit Stärkelösung gemischt ist. Sobald als der erste Tropfen hineingefallen ist, bildet sich blaues Jodstärkemehl, dessen Intensität durch das freigewordene Jod nach

*) Diese Lösung bereitet man durch Auflösen in der Wärme von 1 Gr. Stärkemehl in 100 Gr. destillirtem Wasser, welche man erkalten lässt und filtrirt.

Man kann sie auch darstellen, indem man das Stärkemehl trocken in einem Achatmörser zerreibt, um die Hüllen zu zerreißen, worauf man es mit derselben Menge kalten destillirten Wassers behandelt.

und nach zunimmt; aber dieses Jodstärkemehl wird bald wieder zersetzt, und die Flüssigkeit durchgeht, ehe sie sich völlig entfärbt, die verschiedenen Nüancen, welche wir oben angegeben haben.

Die zu dieser Operation angewandten Mengen von Chlorauflösung, um die völlige Entfärbung zu bedingen, stehen im umgekehrten Verhältnisse zum Chlor, welches sie enthielten; wenn man also, nach den weiter oben aufgestellten Grundsätzen, bei einem Versuche genöthigt war, 20 Maasstheile Chlorauflösung anzuwenden, um 10 Maasstheile normale Jodkaliumlösung zu zersetzen, so enthielt die untersuchte Lösung nur die Hälfte oder 0,50 seines Volumens Chlor.

Diese sehr einfache Prüfung kann ohne besondern Apparat und mit der grössten Leichtigkeit ausgeführt werden, wenn man sich der graduirten Röhren und der Burette bedient, welche dem gewöhnlichen, von Gay-Lussac seit mehreren Jahren vervollkommenen Chlorometer beigefügt sind. Ein cylindrisches Glas, welches man auf einen auf einem Tische ausgebreiteten Bogen weisses Papier stellt, um die Entfärbung besser zu bemerken, so wie eine graduirte Pipette und eine graduirte Burette mit gebogenem Halse sind die zur Operation nöthigen Gefässe.

Die einzige bei diesen Versuchen zu beobachtende Vorsicht ist, mit der linken Hand das Glas zu halten, in welchem die abgemessene Jodkaliumlösung enthalten ist, zu der 8 bis 10 Tropfen Stärkemehlösung gesetzt sind, und dieses Gefäss zu schwenken, während man mit der rechten Hand die in der Burette enthaltene Auflösung von Chlor oder von unterchlorigsauren Salzen zugiesst.

Die Gehaltsbestimmung eines unterchlorigsauren Salzes wird auf dieselbe Art ausgeführt, indem man mit einer frischen Auflösung dieses Salzes arbeitet, welche in dem Verhältnisse von 10 Gr. Salz auf 1 Lit. Wasser bereitet ist. Eine einzige wesentliche Bedingung ist zu beobachten, damit die Operation schnell und mit Genauigkeit ausgeführt werde, man muss nämlich der mit Stärkelösung versetzten Probestlüssigkeit einen oder zwei Tropfen concentrirte Schwefelsäure zusetzen, um die Chlorentwicklung zu bewerkstelligen, sobald als man die Auflösung des unterchlorigsauren Salzes zusetzt. Wenn diese

156 Lassaigne, üb. ein neues chlorometr. Verfahren.

Maassregel vernachlässigt wird, so geht die Operation nur langsam und nach und nach vor sich; denn der Färbung und Entfärbung, welche durch die ersten Tropfen des unterchlorigsauren Salzes in der nicht angesäuerten Probestlüssigkeit erzeugt werden, folgt freiwillig eine neue Färbung, welche man durch einige Tropfen des unterchlorigsauren Salzes sofort zerstört, und diese Einwirkung wiederholt sich 4 bis 5mal, bis das Jodkalium zersetzt ist.

Diese langsame Einwirkung, welche die Lösungen der unterchlorigsauren Alkalien zeigen, giebt stets ein etwas zu niedriges Resultat gegen das, welches man durch Zusatz einer sehr kleinen Menge Schwefelsäure zur Probestlüssigkeit erhält; diesem wahrhaften Nachtheile muss man noch den hinzufügen, dass diese Operation eine längere Zeit erfordert, während der Versuch in weniger als einer halben Minute beendigt ist. Der Zusatz einiger Tropfen Schwefelsäure zur Jodkaliumlösung, mit der man arbeitet, bietet daher einen Vortheil dar, den man nicht verkennen kann und welcher sie in dieselben Verhältnisse setzt als die Lösung von Indigo in Schwefelsäure, wenn man die Lösung eines unterchlorigsauren Salzes schnell zusetzt.

Die Resultate, welche man erhält, wenn man zu verschiedenen Malen und nach und nach mit derselben Lösung des unterchlorigsauren Salzes arbeitet, sind übereinstimmend; sie beweisen, dass dieses Verfahren genauere Resultate geben kann als das auf Indigo basirte Chlorometer.

Bei der vergleichenden Prüfung, welche wir mit diesem und dem auf Indigo gegründeten chlorometrischen Verfahren anstellten, haben wir gefunden, dass diese zwei Verfahren oft ungleiche Resultate gaben. Die Differenz rührt ohne Zweifel daher, dass es schwierig ist, bei Anwendung des Indigo's in zwei nach einander angestellten Versuchen bei derselben Nüance aufzuhören. Was das Letztere betrifft, so hat das Verfahren, welches wir angewandt haben, einen Vortheil, den es mit dem auf die arsenigo Säure gegründeten theilt, nämlich dass man mit Leichtigkeit den Augenblick bemerken kann, wenn die Operation beendet ist, weil die ganze Färbung der dem Gehalte nach bestimmten Lösung dann zerstört wird.
