Tafel CLV.

Chlorometrische Apparate.

Neuer chlorometrischer Apparat Gay Lussac's, nebst Anwendung desselben.

Gay Lussac bestimmte früher den Chlorgehalt der verschiedenen Chlorverbindungen mit Hülfe von Indigo und erhielt zwar auch bei der gehörigen Sorgfalt genaue und übereinstimmende Resultate; da sich aber der Indigo mit der Zeit verändert, so wird dadurch diese Chlorprobe unsicher. Er hat deßhalb ein neues chlorometrisches Verfahren ersonnen, welches auf der Anwendung der arsenigen Säure, oder des Cyaneisenkaliums, oder des salpetersauren Quecksilberoxyduls beruht. Das Verfahren mit der arsenigen Säure giebt jedoch immer die schärfsten Resultate.

Gay Lussac hat für sein neues Chlorometer ganz die Basis und die Graduirung des alten beibehalten, indem er als Einheit der Entfärbungskraft des Chlors die Entfärbungskraft eines Volums trocknen Chlorgases annahm, das bei 0° Temperatur und 0,760 Meter Druck gemessen und in seinem gleichen Volumen Wasser aufgelös't worden ist. Diese Einheit wird in 100 gleiche Theile oder Grade abgetheilt.

Eine Chlorauflösung, die ihr gleiches Volumen Chlorgas enthält, und eine Auflösung arseniger Säure von solcher Stärke, daß gleiche Volumina der beiden Auflösungen sich gegenseitig vollständig zersetzen, nennt Gay Lussac eine normale Chlorauflösung der arsenigen Säure. Die Stärke oder den Gehalt einer Chlorverbindung, z. B., des Chlorkalkes, bestimmt er nun auf folgende Weise:

Man lös't von dem zu prüfenden Chlorkalk 10 Gramm in soviel Wasser auf, daß die Auflösung sammt dem Salze genau das Volumen eines Liters einnimmt. Nimmt man nun ein constantes Volumen von dieser Auflösung, z. B., 10 Cubikcentimeter, die in 100 gleiche Theile abgetheilt sind, und gießt man allmälig von der Auflösung der arsenigen Säure, die in denselben Theilen gemessen ist, so lange hinzu, bis das Chlor zerstört ist, so wird die Stärke der Chlorverbindung proportional seyn der erforderlichen Anzahl Maaßtheilchen der Arsenikauflösung. Zerstörte, z. B., die Chlorverbindung 100 Theile Arsenikauflösung, so hat sie den Normalgehalt von 100°; zerstörte sie aber nur 80 Theile Arsenikauflösung, so hat sie den Gehalt von 80° ꝛc.

Diese Probe ist sehr einfach, weil der Gehalt des Chlorürs durch das Volum der normalen Arsenikauflösung, welche zerstört wurde, unmittelbar angezeigt wird; sie ist aber nicht genau. Wenn man nämlich die Arsenikauflösung, welche sehr sauer ist, in den Chlorkalk gießt, so wird letzterer ebenfalls bald sehr sauer; es entbindet sich eine Menge Chlor und das Resultat wird dadurch sehr ungenau. Gießt man hingegen die Chlorkalkauflösung in die Arsenikauflösung, so findet zwar dieser Uebelstand nicht statt, weil das Chlor immer arsenige Säure vorfindet, worauf es wirken kann, sie mögen beide noch so verdünnt seyn; aber der Gehalt des Chlorkalks ergiebt sich dann nicht mehr direct; denn er steht im umgekehrten Verhältnisse zu der Anzahl von Maaßtheilen Chlorür, welche erforderlich waren, um das Maaß Arsenikauflösung zu zerstören. Waren 50 Theile Chlorür nöthig, so wird der Gehalt desselben $100 \times \frac{100}{50} = 200°$ seyn; waren davon 200 nöthig, so wird der Gehalt $100 \times \frac{100}{200} = 50°$ ꝛc. seyn. Diese Berechnung läßt sich aber umgehen, wenn man eine Tabelle besitzt, worin für jedes Volum Chlorür, welches zur Zerstörung des constanten Maaßes Arsenikauflösung erforderlich war, der entsprechende Gehalt angegeben ist. Es folgt hier diese Tabelle.

Angewendetes Chlorür.	Entsprechender Gehalt.	Angewendetes Chlorür.	Entsprechender Gehalt.	Angewendetes Chlorür.	Entsprechender Gehalt.	Angewendetes Chlorür.	Entsprechender Gehalt.	Angewendetes Chlorür.	Entsprechender Gehalt.
10°	1,000	25°	400	40°	250	55°	182	70°	143
11	909	26	385	41	244	56	179	71	141
12	833	27	370	42	238	57	175	72	139
13	769	28	357	43	233	58	172	73	137
14	714	29	345	44	227	59	169	74	135
15	667	30	333	45	222	60	167	75	133
16	625	31	325	46	217	61	164	76	130
17	588	32	312	47	213	62	161	77	130
18	555	33	303	48	208	63	159	78	128
19	526	34	294	49	204	64	156	79	127
20	500	35	286	50	200	65	154	80	125
21	476	36	278	51	196	66	151	81	123
22	454	37	271	52	192	67	149	82	122
23	435	38	263	53	189	68	147	83	120
24	417	39	256	54	185	69	145	84	119

Angewendetes Chlorür.	Entsprechender Gehalt.	Angewendetes Chlorür.	Entsprechender Gehalt.	Angewendetes Chlorür.	Entsprechender Gehalt.	Angewendetes Chlorür.	Entsprechender Gehalt.	Angewendetes Chlorür.	Entsprechender Gehalt.
85	118	119	84,0	153	65,4	187	53,5	221	45,2
86	116	120	83,3	154	64,9	188	53,2	222	45,0
87	115	121	82,6	155	64,5	189	52,9	223	44,8
88	114	122	82,0	156	64,1	190	52,6	224	44,6
89	112	123	81,3	157	63,7	191	52,4	225	44,4
90	111	124	80,6	158	63,3	192	52,1	226	44,2
91	110	125	80,0	159	62,9	193	51,8	227	44,0
92	109	126	79,4	160	62,5	194	51,5	228	43,8
93	107	127	78,7	161	62,1	195	51,3	229	43,6
94	106	128	78,1	162	61,7	196	51,0	230	43,5
95	105	129	77,5	163	61,4	197	50,8	231	43,3
96	104	130	76,9	164	61,0	198	50,5	232	43,1
97	103	131	76,3	165	60,6	199	50,3	233	42,9
98	102	132	75,7	166	60,2	200	50,0	234	42,7
99	101	133	75,2	167	59,9	201	49,7	235	42,5
100	100	134	74,6	168	59,5	202	49,5	236	42,4
101	99	135	74,1	169	59,1	203	49,3	237	42,2
102	98	136	73,5	170	58,8	204	49,0	238	42,0
103	97,1	137	73,0	171	58,5	205	48,8	239	41,8
104	96,1	138	72,5	172	58,1	206	48,5	240	41,7
105	95,2	139	71,9	173	57,8	207	48,3	241	41,5
106	94,3	140	71,4	174	57,5	208	48,1	242	41,3
107	93,4	141	70,9	175	57,1	209	47,8	243	41,1
108	92,6	142	70,4	176	56,8	210	47,6	244	41,0
109	91,7	143	69,9	177	56,5	211	47,4	245	40.8
110	90,9	144	69,4	178	56,2	212	47,1	246	40,6
111	90,1	145	69,0	179	55,9	213	46,9	247	40,5
112	89,3	146	68,5	180	55,5	214	46,7	248	40,1
113	88,5	147	68,0	181	55,3	215	46,5	249	40,2
114	87,7	148	67,6	182	54,9	216	46,3	250	40,0
115	86,9	149	67,1	183	54,6	217	46,1		
116	86,2	150	66,7	184	54,3	218	45,9		
117	85,5	151	66,2	185	54,1	219	45,7		
118	84,7	152	65,8	186	53,8	220	45,5		

Diese Tabelle hat Gay Lussac deßhalb nicht über einen Gehalt von 40° ausgedehnt, weil ein solcher im Handel selten vorkommt. Sollte indessen der Fall eintreten, daß der Gehalt sehr schwacher Chlorverbindungen zu bestimmen wäre, so nimmt man dazu am besten ein 10 Mal, 5 Mal, 2 Mal kleineres Maaß von der Auflösung der arsenigen Säure.

Dieser Verfahrungsweise, den Gehalt einer Chlorverbindung zu bestimmen, giebt Gay Lussac den Vorzug. Das andere Verfahren besteht darin, die Auflösung der arsenigen Säure zu der Auflösung der Chlorverbindung zu setzen und dadurch unmittelbar ohne Berechnung den Gehalt der Chlorverbindung zu finden.

Bereitung einer Normalflüssigkeit, die bei 0° und 0,760 Meter Barometerstand ihr gleiches Volum Chlor enthält. Diese Normalflüssigkeit dient zur Bestimmung der Normalauflösung der arsenigen Säure, der des Cyaneisenkaliums und des salpetersauren Quecksilberoxyduls. Das sehr einfache Bereitungsverfahren besteht darin, ein gegebenes Volumen gasförmiges Chlor durch ein gleichgroßes Volumen Wasser, welches mit Kalk, Natron oder Kali alkalisch gemacht ist, absorbiren zu lassen.

Man nimmt ein Fläschchen A. Taf. CLV. mit eingeriebenem Stöpsel von ungefähr ¼ Liter Capacität, füllt es mit trocknem Chlor und bemerkt dabei genau Temperatur und Barometerstand, um das Volum des Chlors durch Rechnung auf 0° und 0,760 Meter Barometerstand zu reduciren. Alsdann schließt man das Fläschchen mit dem Stöpsel, faßt es bei'm Halse und taucht es umgekehrt in ein tiefes Gefäß B, welches mit einer dünnen Kalkmilch oder einer schwachen Auflösung von Kali oder Natron gefüllt ist, lüftet dann den Stöpsel etwas, um die alcalische Auflösung in das Fläschchen eindringen zu lassen, und verschließt es sogleich wieder. Hierauf schüttelt man das Fläschchen einigemal, ohne es jedoch aus dem Gefäße zu nehmen, wobei durch Absorption des Chlors ein luftleerer Raum entsteht; man öffnet nun von neuem den Stöpsel ein wenig, um eine neue Menge der alkalischen Auflösung eintreten zu lassen, und verschließt das Fläschchen wieder. Dieses Oeffnen, Schließen und Umschütteln wiederholt man so lange, bis das Chlor vollständig absorbirt ist.

Bemerkenswerth ist, daß ein Gemeng von Chlor mit Luft nicht den Gehalt seiner Auflösung verändert, weil in das Fläschchen nur immer ein Volum Flüssigkeit eintreten kann, welches genau so groß ist, wie das des Chlors.

Die so erhaltene Chlorauflösung würde den gewünschten Gehalt von 100° haben, wenn das Thermometer auf 0° und das Barometer auf 0,760 Meter ständen. Findet ein solcher Fall aber nicht statt, und das Thermometer stände, z. B., auf t und das Barometer auf p, so wird der wahre Gehalt dann seyn:

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

So wäre $p = 0^m,750$ und $t = 16^\circ$, und der Gehalt wird dann $100^\circ \times \frac{0^m,750}{0^m,760} \times \frac{267}{283} = 94^\circ,2$.

Wollte man daher mit dieser Chlorauflösung von 94°,2 eine Auflösung von arseniger Säure, welche einen Gehalt von 100° hätte, bereiten, so müßte diese so werden, daß nicht mehr als ein Vo-

lumen, durch 94°,2 ausgedrückt, nöthig wäre, ein Volumen der durch 100° ausgedrückten Chlorauflösung zu zersetzen. Anstatt das Chlor zu trocknen, kann man es auch mit Feuchtigkeit gesättigt anwenden. Nennt man in diesem Falle die Expansivkraft des Wasserdampfes f, welche der Temperatur t entspricht, so wird der wahre Gehalt der Chlorauflösung seyn: $100° \times \frac{p - f}{0^m,760} \times \frac{267}{267 + t}$.

Die andere Methode, eine Normalchlorauflösung zu bereiten, besteht darin, daß man so viel Manganoxyd nimmt, daß es, mit Salzsäure behandelt, bei 0° und 0m,760 Barometerstand, einen Liter trocknes Chlor giebt. Diese Menge würde, wenn das Oxyd vollkommen rein war, 3,980 betragen; da aber solches nicht vorkommt, so wird man dieß vollkommen ergänzen können, wenn man die Menge Sauerstoff bestimmte, welche das Manganoxyd mehr enthält, als das Oxydul; denn ein Volumen Sauerstoff über diesen Punct entspricht genau einem doppelten Volumen Chlor.

Um allen Sauerstoff zu erhalten, den das Manganoxyd hergeben kann, erhitzt man es mit sehr concentrirter Schwefelsäure, der Sauerstoff entbindet sich ganz nahe bei dem Siedepuncte der Säure, und man hat ihn nur aufzufangen und zu messen. In der That bleibt aber etwas Manganoxyd in der Auflösung zurück, allein die Menge desselben beträgt höchstens $\frac{1}{100}$ und kann übrigens sehr genau bestimmt werden; man verfährt dabei folgendermaßen:

In eine kleine Retorte, C, die eine Capacität von ungefähr 100 Gramm Wasser hat, werden 3 Gramm Manganhyperoxyd und 25 Cubikcentimeter (46 Gramm ungefähr) sehr concentrirte Schwefelsäure gethan, und an die Retorte eine Röhre, D, von sehr kleinem Durchmesser befestigt, deren anderes Ende wieder aufwärts gebogen ist, und das über dem Niveau des Wassers bleiben muß, wenn die Operation geendigt ist E ist eine graduirte Glocke zur Aufnahme des Sauerstoffs, die in eine andere Glocke oder Behälter, F, taucht. Das Sperrwasser ist alkalisch gemacht, um die etwa aus dem Manganoxyd entwickelte Kohlensäure aufzunehmen.

Bevor der Versuch begonnen wird, läßt man die mit der Röhre schon versehene Retorte die Temperatur der äußern Umgebung annehmen und bemerkt dieselbe ebenso wie den Barometerstand; darauf bringt man das Ende der Röhre D unter die graduirte Glocke und fängt zu erhitzen an. Die Schwefelsäure wird allmälig bis zum gelinden Sieden erhitzt; die aufsteigenden Dämpfe condensiren sich in dem ersten Theile des Retortenhalses, der nach C abwärts gebogen ist, und fallen wieder in die Retorte zurück; der übrige Theil des Halses erhitzt sich nicht, und der Korkstöpsel wird dabei durchaus nicht angegriff n.

Um übrigens der Verkohlung vorzubeugen, steckt man die Röhre etwas weit in den Hals der Retorte hinein; allein diese Vorsicht ist nicht nöthig, wenn man die Operation vorsichtig leitet. Der Versuch ist beendigt, sobald sich kein Gas mehr entbindet, und das schwefelsaure Mangan in der Retorte eine grünliche Färbung annimmt und ein wenig durchsichtig wird. Sobald dieß der Fall ist, nimmt man den Ofen weg, um eine schnellere Abkühlung zu bewirken, bringt die Flüssigkeit in der Glocke mit dem Sperrwasser in gleiches Niveau und nimmt die Röhre ab. Jetzt hat man nun weiter nichts zu thun, als das in der Glocke enthaltene Gas zu messen, und die für die Feuchtigkeit, Temperatur und Barometerstand nöthigen Correctionen zu machen. Sollte die Operation lange dauern, so könnten am Anfange und Ende des Versuchs der Barometerstand und die Temperatur ziemlich verschieden von einander seyn, weßhalb es nöthig wird, die Capacität der Retorte zu kennen; dieß bietet jedoch keine Schwierigkeiten dar Denn, ist die Operation geendigt, so würde man nichts nöthig haben, als die Retorte bis an den Pfropfen mit Wasser voll zu füllen und diese Menge zu messen, welche dann das Luftvolumen geben wird, womit die Correction vorgenommen werden muß; das der Röhre ist darin mit inbegriffen, allein dieß ist so klein, daß es wohl weggelassen werden kann.

Es ist erwähnt worden, daß ein wenig Mangan in der Auflösung bleibt, denn löst man den Rückstand in der Retorte in Wasser, so färbt sich dieses sehr merklich rosenroth. Um die Menge des Manganoxyds oder vielmehr das Volum Sauerstoff, welches es mehr als das Oxydul enthält, zu bestimmen, setzt man eine dem Gehalte nach bestimmte und abgemessene Auflösung von arseniger Säure hinzu, die genau ein dem Ihrigen gleiches Volumen Chlor, oder ihr halbes Volumen Sauerstoff zersetzen kann. In vorliegendem Falle gaben 3 Gramm Manganhyperoxyd bei 0° und bei 0,760 Meter Druck 341,5 Cubikcentimeter Sauerstoff, und es waren 6,4 Cubikcentimeter der Normalauflösung der arsenigen Säure nöthig, die rosenrothe Auflösung des schwefelsauren Mangans zu zerstören. Diese 6,4 Cubikcentimeter entsprechen einem gleichen Volumen Chlor oder der Hälfte dieses Volumens Sauerstoff, näm-

lich 3,2 Cubikcentimeter. Folglich gaben die 3 Gramm Manganhyperoxyd in allem 341,5 Cubikcentimeter + 3,2 Cubikcentimeter = 344,7 Cubikcentimeter Sauerstoff. Um jetzt zu ermitteln, wieviel von diesem Mangan nöthig ist, um 500 Cubikcentimeter oder ein halb Liter Sauerstoff, oder ein Liter Chlor zu geben, setzt man: 344,7 : 3 Oxyd = 500 : x = 4,352 Gramm, d. h., man wird, wenn man 4,352 Gramm dieses Manganoxyds nimmt und sie mit Salzsäure behandelt, genau ein Liter Chlor erhalten. Wäre das Manganhyperoxyd rein gewesen, so hätte man bloß 3,980 Gramm davon anwenden dürfen. Die Differenz giebt das Gewicht der fremden Körper, wie Wasser, Eisen ꝛc

Bereitung der Normalflüssigkeit der arsenigen Säure. — Diese Auflösung wird in Salzsäure gemacht, welche mit ihrem halben Volumen Wasser verdünnt ist. Die arsenige Säure muß fein gepülvert und die Salzsäure frei von schwefliger Säure seyn: denn da diese letztere Säure sich mit der Zeit in Schwefelsäure umwandelt, so würde sie den Gehalt der Arsenikauflösung verändern. Man sättigt die Salzsäure bei Siedehitze mit arseniger Säure, und nach dem Erkalten hat man weiter nichts zu thun, als die Auflösung ihrem Gehalte nach zu bestimmen, d. h., sie so zu machen, daß sie ein dem Ihrigen gleiches Volum der Normalauflösung des Chlors zersetzt. Unerläßlich ist, daß die Auflösung der arsenigen Säure in einer Säure geschehe, und daß letztere selbst im Ueberschuß nach ihrer Mischung mit der Auflösung der Chlorverbindung, deren Gehalt man bestimmen will, vorhanden sey; denn wäre dieß nicht der Fall, so würde die Reaction zwischen der arsenigen Säure und der Chlorverbindung unvollständig seyn. Diese Reaction folgt dann augenblicklich, und die arsenige Säure scheint selbst noch vor dem Indigo angegriffen zu werden. Denn wenn man die arsenigsaure Flüssigkeit mit einer Auflösung von Indigo in Schwefelsäure schwach blau färbt und hierzu allmälig die Chlorverbindung setzt, so widersteht die blaue Farbe lange Zeit und wird nur allmälig da, wo die Chlorverbindung gerade hineinfällt, durch den Ueberschuß von Chlor zersetzt, welcher nach der Umwandlung der arsenigen Säure in Arsenikſäure zurückbleibt.

Diese Beständigkeit der Indigofarbe mitten in einer Auflösung von arseniger Säure giebt ein eben so einfaches als sicheres Mittel ab, das Fortschreiten der Operation und die Zeit genau zu erkennen, wo sie beendigt ist; denn sobald die arsenige Säure gänzlich umgewandelt ist, verschwindet die blaue Farbe augenblicklich durch den geringsten Ueberschuß der Chlorverbindung, und die Flüssigkeit wird durchsichtig und hell wie Wasser.

Nun handelt es sich noch darum, den Gehalt der Auflösung der arsenigen Säure zu bestimmen; zuvor jedoch sollen die Instrumente und Manipulationen beschrieben werden, welche zu jenem Zwecke führen, oder es soll, mit andern Worten, die Beschreibung des neuen Chlorometers gegeben werden.

G ist ein Gefäß, welches zur Aufnahme der Auflösung der arsenigen Säure und zu derjenigen der Chlorverbindung dient; es muß am Boden flach seyn und bei 12 Centimeter Höhe 7 Centimeter Durchmesser haben.

H ist eine Pipette, die bis zu dem Striche a ein Volumen Wasser von 10 Cubikcentimeter oder ein Gewicht von 10 Gramm enthält, und ist die Pipette so mit Flüssigkeit angefüllt, so muß der Strich in gleicher Höhe mit dem Auge die convexe Oberfläche der Flüssigkeit berühren. Man füllt die Pipette entweder durch Aufsaugen, oder durch Einsenken. Geschieht es durch Aufsaugen, so hebt man die Flüssigkeit etwas über a in die Höhe, und verschließt im Augenblicke, wo der Mund von der obern Oeffnung der Röhre weggeht, dieselbe durch den Zeigefinger der einen Hand, während man mit der andern das Fläschchen I hält, aus welchem die Flüssigkeit aufgesogen wird, und an den Hals dieses Fläschchens die untere Oeffnung der Pipette anhält. Dann läßt man mittelst eines passenden Druckes des Zeigefingers auf die obere Oeffnung der Pipette, und gelindes Schütteln derselben zwischen den Fingern, die Flüssigkeit allmälig bis auf den Punct a herabfallen, was sehr leicht geschieht, wenn der verschließende Finger weder zu trocken, noch zu feucht ist. Nun drückt man stärker mit dem Finger auf und bringt dabei die Pipette über das Gefäß G, in welches man die Flüssigkeit ausfließen läßt. Ist dieses geschehen, so kann man in die Pipette blasen, um die letzten Portionen Flüssigkeit, welche in dem Schnabel hängen bleiben, herauszutreiben. Die Messung ist dann beendigt.

Wer indessen die zu dieser Operation nöthige Geschicklichkeit nicht besitzt und sich der Gefahr aussetzt, die Flüssigkeit bis in den Mund aufzusaugen, thut besser, die Pipette durch Eintauchen zu füllen. Zu diesem Behufe thut man die Flüssigkeit in ein Fläschchen k mit weiter Oeffnung und solcher Tiefe, daß die Pipette sich selbst darin ganz füllen kann. Bevor man sie herausnimmt, setzt man den Zeige-

finger auf die obere Oeffnung und verfährt mit der Messung wie oben. Das Fläschchen muß genau mit einem Korkstöpsel verschlossen werden, um das Verdampfen der Flüssigkeit zu verhindern; es ist sogar bequem, wenn die Pipette durch den Kork hindurchgeht und darin befestigt ist. Ein noch einfacheres Mittel, 10 Cubikcentimeter Flüssigkeit abzumessen, besteht darin, sich einer Röhre, **L**, zu bedienen, welche schief abgeschnitten ist und bis an den Kreisstrich **b** 10 Cubikcentimeter faßt.

Um die Messung auszuführen, bedient man sich einer kleinen Pipette **l**, mit welcher man aus der Röhre Flüssigkeit herausnehmen, oder zusetzen kann, damit der Spiegel der Flüssigkeit den Strich **b** berührt, wenn man das Auge genau in gleiche Höhe mit dem Striche bringt. Man leert dieses Maaß dadurch, daß man den Rand der obern Oeffnung niederwärts hält und nach dem Ausfließen der Flüssigkeit an die Röhre einige Mal schwach anklopft, um die Tropfen loszureißen, die noch herausfließen könnten.

M ist das Meßgefäß (burette) für die Chlorkalkauflösung, welche man dem Gehalte nach bestimmen soll; 100 Theilungen davon sind gleich 10 Cubikcentimeter, sowohl bei dem Maaße **H**, wie an dem beschriebenen **L**. Letzteres muß beinahe denselben Durchmesser wie dieses und 180 bis 200 Theilungen haben *).

Die Theilstriche würden einander zu nahe kommen, wenn man sie alle aufzeichnen wollte; deßhalb begnügt man sich, für zwei nur einen aufzutragen, so daß jede Theilung Zweihunderttheile beträgt, wovon man mit bloßem Auge noch leicht die Hälfte unterscheiden kann. Da die kleinste Menge Flüssigkeit, die man aus einem solchen Meßgefäße gießen kann, ein Tropfen ist, so ist es nothwendig, den Werth desselben im Verhältnisse zu einer Theilung des Meßgefäßes zu kennen. Dieß erreicht man, wenn man die Tropfen zählt, welche das Meßgefäß für eine bekannte Zahl von Theilungen giebt. Hätte man, z. B., 15 Tropfen von 0° bis 10° erhalten, so würde jeder Tropfen $\frac{10}{15}$ oder $\frac{2}{3}$ eines Grades entsprechen. Um zu vermeiden, daß die Flüssigkeit an dem Meßgefäße herunterlaufe, braucht man nur den Schnabel desselben mit etwas Wachs zu bestreichen, zu welchem Behufe das Meßgefäß erwärmt wird, um das Wachs, wenn es darauf gestrichen wird, zu schmelzen.

N ist eine Pipette für die Auflösung der arsenigen Säure, und man kann derselben nach Belieben eine Capacität von 1, 2 und 5 Cubikcentimeter geben.

O ist ein kleines Fläschchen mit eingeriebenem Stöpsel und faßt 90 bis 100 Gramm Wasser. Es hat dieselbe Bestimmung wie das Gefäß **G** und dient, wie jenes, zur Mischung der Chlorverbindung mit der Auflösung der arsenigen Säure.

P ist ein Fläschchen, welches eine Auflösung von Indigo in Schwefelsäure enthält und zwar in einem solchen Grade von Verdünnung, daß bloß ein einziger Tropfen der Chlorverbindung von 100 Grad hinreicht, 6 bis 8 Tropfen der Indigoauflösung zu entfärben. Das Fläschchen wird durch einen Korkstöpsel verschlossen, durch welchen eine Röhre von 3 bis 4 Millimeter innerem Durchmesser geht und in den Indigo eintaucht. Will man die Auflösung der arsenigen Säure blau färben, so zieht man die Röhre heraus, giebt ihr eine geringe Erschütterung und dadurch fällt der an ihr hängende Tropfen Indigo herab.

Q ist ein Gefäß, das bis zum Strich **c** ein Liter faßt; es dient zur Messung der Auflösung der Chlorverbindung, deren Volumen immer 1 Liter betragen muß.

Dieses sind die zur Chlorometrie nothwendigen Instrumente; und nun soll auseinandergesetzt werden, wie man die Auflösung der arsenigen Säure dem Gehalte nach bestimmt, d. h., sie so macht, daß sie genau ein dem Ihrigen gleiches Volumen der Normalchlorverbindung zersetzt.

Ist die arsenikalische Flüssigkeit sehr stark, so nimmt man davon zuerst annäherungsweise zwei Cubikcentimeter mit der Pipette **N** oder $\frac{1}{5}$ des Maaßes **H** heraus, gießt diese in das Gefäß **G** und färbt sie schwach mit einem Tropfen Indigo. Dann füllt man das Meßgefäß **M** mit der Normalauflösung des Chlors bis an die Theilung 0° und gießt, indem man das Gefäß **G** mit der einen Hand hält und ihm eine kreisförmige Bewegung giebt, mit der anderen die in dem Meßgefäße enthaltene Chlorauflösung in dasselbe hinein. Sogleich wird die Färbung des Indigo's merklich verschwinden; man setzt einen andern Tropfen davon hinzu und fährt so fort, bis die blaue Farbe schnell verschwindet. Der Versuch ist dann

*) Anstatt das Meßkännchen in gleiche Theile zu theilen und hierdurch das Volumen der Auflösung der Chlorverbindung auszudrücken, kann man dasselbe so graduiren, daß es unmittelbar die entsprechenden Gehalte angiebt; ist es auf letztere Art getheilt, so wird man jene Correctionstabelle entbehren können.

beendigt. Angenommen, man habe 92 Theilungen des Meßgefäßes von der Chlorverbindung gebraucht, so wird der Gehalt derselben ausgedrückt durch $\frac{100}{92} = 108°,7$; und da man nur mit $\frac{1}{5}$ der Auflösung der arsenigen Säure den Versuch angestellt hat, so wird der Gehalt 5 Mal größer, folglich $=543,5°$, seyn.

War diese erste Bestimmung genau, so würde man weiter nichts nöthig haben, als die arsenikalische Auflösung mit 4,435 Mal ihr Volumen Wasser zu verdünnen, um sie auf einen Gehalt von 100° zu bringen. Angenommen, man habe etwas zu wenig Wasser zugesetzt, und hätte 98 Theile Chlorkalk verbraucht, um das ganze Maaß der arsenikalischen Auflösung zu zersetzen, so wird ihr Gehalt $\frac{100}{98} = 102°,0$ seyn, d. h., die Auflösung wird um zwei Grad zu stark seyn. Um sie auf 100° zu bringen, wird man das Volumen in dem Verhältnisse von 100 zu 102 vermehren, d. h, $\frac{2}{100}$ Wasser zusetzen müssen. Wäre das Volumen der Auflösung 2,430 Liter, so betragen $\frac{2}{100}$ dieses Volumens 0,0486 Liter oder 48,6 Gramm Wasser. Der Gehalt der Auflösung der arsenigen Säure wird alsdann bestimmt; allein sehr wohl wird man thun, die Bestimmung nochmals zu wiederholen *).

Prüfung des Chlorkalks. — Hat man sich eine Normalauflösung von arseniger Säure bereitet, so bietet die Prüfung der Chlorverbindung keine Schwierigkeiten dar.

Man nimmt nämlich aus der ganzen Masse der zu prüfenden Chlorverbindung in gleichen Abständen Proben, mischt diese zu einer mittleren Probe zusammen und nimmt hiervon 10 Gramm, reibt dieselben in einem Porcellan- oder Glasmörser, R, mit etwas Wasser, setzt dann eine neue Menge von letzterem hinzu und gießt nun dieses Wasser in das, einen Liter fassende Gefäß Q ab. Der Rückstand wird nochmals mit Wasser zerrieben und dieses wie das erste Mal abgegossen. Nach mehrmaliger Wiederholung dieser Operation ist der Chlorkalk erschöpft; das Volumen der Auflösung wird dann auf einen Liter gebracht, und dieselbe umgeschüttelt, um sie an allen Stellen gleichmäßig zu machen.

Ist diese Operation geendigt, so füllt man das Meßgefäß M bis an die erste Theilung, o, mit der Chlorkalkauflösung, thut dann von der schwach mit Indigo gefärbten Auflösung der arsenigen Säure ein Maaß, H, in das Gefäß G und läßt, während man letzteres mit der einen Hand beständig in einer kreisförmigen Bewegung erhält, allmälig den Chlorkalk aus dem Meßgefäß, das man mit der andern Hand hält, hineintröpfeln. Wenn die blaue Färbung so schwach geworden ist, daß sie nur noch sehr wenig merklich ist, so muß man sie wieder durch Zusatz eines Tropfens Indigoauflösung dunkler machen. Nun muß man vorsichtig seyn und den Chlorkalk nur langsam und tropfenweise zusetzen; denn sobald die Operation beendigt ist, entfärbt sich die Auflösung der arsenigen Säure augenblicklich und wird klar wie Wasser. Angenommen, man habe 108 Theilungen vom Chlorkalke gebraucht, um jenes Maaß der Auflösung der arsenigen Säure zu zersetzen, so wird nach der Tabelle der Gehalt dieses Chlorkalks 92°,6 betragen.

Dieser Gehalt kann als hinreichend genau angenommen werden, da man nur 2 Tropfen Indigo zugesetzt hat, die ungefähr $\frac{1}{3}$ Grad entsprechen; beabsichtigt man aber eine größere Genauigkeit, so fängt man den Versuch an, ohne die arsenikalische Auflösung zu färben, setzt zu derselben 106 bis 107 Theilungen vom Chlorkalk und thut dann erst einen Tropfen Indigo hinzu, welcher hinreicht, die Operation zu beendigen.

Nehmen wir an, es wären 108 Theilungen vom Chlorkalk erforderlich gewesen, jenes Maaß der Arsenikauflösung zu zersetzen. Der letzte zugesetzte Tropfen war nöthig, allein nur zum Theil, weil ein folgender Tropfen keine Wirkung gehabt haben würde; es ist also natürlich, ihn in zwei gleiche Theile zu theilen, in einen, der angewendet wurde, und in einen andern, der überflüssig war. Da nun ein Tropfen des Meßkäunchens gleich $\frac{2}{3}$ einer Theilung desselben Meßkännchens ist, so wird die Hälfte, $\frac{1}{3}$, von 108 abgezogen werden müssen, wodurch diese Zahl auf $107\frac{2}{3}$ reducirt und der Gehalt von 92°,6 auf 92°,8 gesteigert wird.

Andern Theils können wohl zwei Tropfen Indigo etwas mehr oder weniger, als $\frac{1}{3}$ Tropfen Chlorkalk brauchen, welcher dann zu viel zugesetzt wäre. Deßhalb darf man, weil ein halber Tropfen nicht

*) Könnte man sich auf die Reinheit der arsenigen Säure verlassen, so würde man unmittelbar eine Normalauflösung von arseniger Säure haben, wenn man 4,439 Gr. arsenige Säure in Salzsäure auflös'te, und diese Auflösung so weit verdünnte, bis sie einen Liter ausmachte. Dieses Mittel hat Gay Lussac oft angewendet, ja sogar mit der käuflichen arsenigen Säure bisweilen Resultate erhalten, die kaum um ein Hundertheil von denen abwichen, die er mit Säure erhielt, welche durch Auflösen und sorgfältiges Trocknen gereinigt worden war.

verbrauchten Chlorkalks abzuziehen ist, und die andere Hälfte als zur Entfärbung des Indigo's dienend angesehen werden muß, den letzten Tropfen der Chlorkalkauflösung, welcher die Entfärbung hervorgebracht hat, nicht mit rechnen. Der angewendete Chlorkalk würde in diesem Falle gleich 107⅓ Theilungen, und sein Gehalt 93°,1 seyn.

Diese Details sind zu unbedeutend, um im Handel darauf Rücksicht zu nehmen, und nur deßhalb angeführt worden, um den Grad der Genauigkeit des Verfahrens zu beweisen. Uebrigens würde der von einem Tropfen Chlorkalk herrührende Irrthum höchst unbedeutend werden, wenn man größere Maaße nähme; allein der Preis des Chlorkalks läßt keinen solchen ängstlichen Grad von Genauigkeit zu. Und endlich steht es einem frei, wenn man die Normalauflösung der arsenigen Säure bestimmt, den letzten Tropfen der Normalauflösung des Chlors zu zählen, oder nicht, vorausgesetzt, daß man bei den andern Prüfungen, die man mit den Chlorverbindungen anstellen will, genau eben so wieder zählt. Dieß ist weit einfacher und eben so genau, weßhalb man bei dieser Einrichtung den letzten Tropfen Chlorkalk, der die Entfärbung bewirkt, noch als einen Theil vom Volumen des angewandten Chlorkalks ansehen kann.

Einige Anwendungen. Man erinnere sich, daß bei Bestimmung des Gehalts des Chlorkalks 10 Gramm angewendet wurden, welche den hundertsten Theil eines Kilogramms ausmachen. Hat man also, z. B, den Gehalt einer Chlorverbindung zu 95° gefunden, so wird ein Kilogramm dieser Chlorverbindung 9500° enthalten.

Angenommen, man habe einen Chlorkalk von einem Gehalte von 95°, und wolle wissen, wie viel Kilogramme man davon nehmen müsse, um eine wässrige Auflösung von 150 Liter zu machen, die einen Gehalt von 15° hätte?

Die Auflösung soll 15° × 150 = 2250° enthalten, und man wird die Anzahl der hierzu nöthigen Kilogramme Chlorkalk finden, wenn man folgende Proportion ansetzt:

$$9500° : 1^k = 2250 : x = \frac{2250}{9500} = 0^k,237.$$

Folglich braucht man nur 237 Gramm Chlorkalk zu nehmen, um die vorgelegte Frage zu entscheiden.

Ferner sey eine Auflösung von 150 Liter Chlorkalk von 15° gegeben, und man solle sie auf 40° bringen.

In der Auflösung hat man . . 15° × 150 Lit. = 2250°;
man beabsichtigt, daß sie enthalte 40° × 150 Lit. = 6000°;
was man hinzuzusetzen hat, ist also der Unterschied dieser beiden Zahlen, oder . = 3750°.

Wenn der Chlorkalk, den man hierzu verwenden will, einen Gehalt von 95° hat, wird man folgende Proportion ansetzen:

$$9500 : 1^k = 3750° : x^k = 0^k, 395.$$

Es sey eine Chlorkalkauflösung von einem Gehalte von 235° gegeben, welche Menge Wasser hat man hier hinzuzusetzen, um sie auf 80° zu bringen.

Wird das ganze Volumen der Auflösung nach Zusatz des Wassers als x angenommen, so wird die Zahl der Grade, oder 80° + x, gleich seyn der gegebenen Zahl der Grade, oder 80° × x = 235° × 150 Lit., woraus man x = 440,6 Liter findet. Man wird also so viel Wasser zusetzen müssen, als die Differenz von 440,6 Lit. zu 150° beträgt, nämlich 290,6 Lit.

Es sey der Gehalt einer sehr schwachen Chlorkalkauflösung zu bestimmen.

Statt hierzu ein ganzes Maaß der Arsenikauflösung anzuwenden, wird man nicht mehr als $\frac{1}{10}$ oder einen Cubikcentimeter mit der Pipette, N, herauszuheben brauchen. Hiervon sucht man den Gehalt wie gewöhnlich, und dividirt die gefundene Zahl durch 10. Hat man, z. B., gefunden, daß 200 Theilungen von Chlorkalk nöthig waren, um $\frac{1}{10}$ der Normalauflösung der arsenigen Säure zu zersetzen, so wird der Gehalt nach der Tabelle 50° seyn, und dividirt man diesen durch 10, so wird er auf 5° reducirt werden.

Den Gehalt einer sehr starken Chlorkalkauflösung zu bestimmen.

Man kann dieß direct nehmen und findet, z. B., daß nicht mehr als 20 Theilungen vom Chlorkalke nöthig wären, was einem Gehalte von 500° entspricht; allein man wendet zur größern Genauigkeit 5 Maaße der Arsenikauflösung an, und nun wird der Gehalt 99° seyn; folglich wird man, indem dieß mit 5 multiplicirt wird, nur 495° haben, einen Gehalt, der mehr Zutrauen einflößen muß, als der vorher gefundene.

Bestimmung der Grade des Chlorometers dem Volumen und dem Gewichte des Chlors nach. —

Nach der angenommenen Eintheilung entspricht 1 Grad einem Hunderttheil eines Liters, folglich entsprechen, z. B., 95° für 10 Gramm Chlorkalk 0,95 Lit. Für 100 Gramm beträgt dieß 9,5 Lit., und für ein Kilogramm 95 Liter. Daher wird, wenn man in Gedanken den Gehalt für ein Kilogramm Chlorkalk nimmt, die Zahl der durch den Gehalt ausgedrückten Grade einer gleichen Zahl Liter trocknen Chlors bei 0° und 0m,760 Barometerstand entsprechen. Ein Liter Chlor wiegt in solchem Falle 3,1689 Gramm. Man wird also für ein Kilogramm dieses Gewicht so viel Mal nehmen müssen, als auf den Liter Grade gehen. Wäre der Gehalt des Chlorkalks, z. B, 108°, so würde ein Kilogramm dieses Chlorkalks 3,1689 Gr. × 108 = 342,2 Gr. Chlor enthalten.

Bestimmung des Gehalts des Chlorkalks dadurch, daß man die Auflösung der arsenigen Säure zu der Chlorverbindung setzt Die Vortheile und Uebelstände dieser Verfahrungsweise sind bereits angeführt worden; die Vortheile waren, daß man unmittelbar den Gehalt der Chlorverbindung aus dem Volumen der verbrauchten Auflösung der arsenigen Säure findet; die Uebelstände dagegen sind, daß, wenn der Chlorkalk durch die Auflösung der arsenigen Säure sauer geworden ist, ein beträchtlicher Verlust an Chlor eintritt; außerdem wird auch das Ende der Operation nicht so leicht angezeigt, wie bei dem umgekehrten Verfahren. Indessen kann man diese Uebelstände vermeiden, wenn man auf folgende Weise verfährt:

Das Maaß der Chlorkalkauflösung thue man in das kleine Fläschchen mit eingeriebenem Stöpsel, O, und setze hierzu nach und nach, unter schwachem Schütteln des Fläschchens, die Auflösung mit der Bürette, M. Von Zeit zu Zeit verschließt man es mit dem Stöpsel, den man gleich anfangs naß gemacht hat, wenn er es nicht schon war, und giebt ihm einige Erschütterungen. So kann man die Operation ohne Schwierigkeit fortsetzen; allein wie soll man das Ende derselben erkennen?

Dieß kann man ermitteln, wenn man von Zeit zu Zeit einen Tropfen Indigoauflösung zusetzt. So lange dieser noch entfärbt wird, ist Chlor im Ueberschusse vorhanden, und nur erst der letzte Tropfen, der keine Veränderung erleidet, zeigt das Ende der Operation an. Allein durch diese häufigen Zusätze von Indigotropfen, die man hinzuzuthun genöthigt ist, wird der Gehalt der Probe selbst verändert, und es ist nothwendig, eine zweite vorzunehmen. Dieß Mal kann man sich dem wahren Gehalte bis auf eine kleine Zahl von Graden nähern, und nun erst mit dem Zusetzen des Indigo's anfangen.

Statt so zu verfahren, ist es viel bequemer, die Auflösung der arsenigen Säure mit Indigo zu färben, wohl bemerkt jedoch, daß sie in diesem Zustande ihrem Gehalte nach bestimmt wird. Es ist begreiflich, daß der letzte Tropfen der Auflösung der arsenigen Säure, welcher nicht nothwendig ist, an der Stelle, wohin er fiel gefärbt bleiben wird; auf diesen Umstand muß man aufmerksam seyn, denn schüttelt man, so wird die Farbe zu schwach, um noch gesehen zu werden. In der That könnte man die Auflösung der arsenigen Säure ziemlich stark färben, so daß ein einziger Tropfen die ganze Flüssigkeit hinreichend färbte; allein man würde den Uebelstand zu befürchten haben, daß der Indigo sich veränderte.

Die eben beschriebene Verfahrungsweise giebt Resultate, die mit denen der ersten Methode übereinstimmen; indeß gewährt die hiervon so oft gemachte Probe nicht so hervorstechende Vortheile, um vorgezogen zu werden.

Anwendung des Cyaneisenkaliums (Blutlaugensalzes), als chlorometrisches Reagens, statt der arsenigen Säure. Die Instrumente und Manipulationen sind genau dieselben, wie bei der arsenigen Säure; daher werden wenige Worte hinreichen, das chlorometrische Verfahren mit Cyaneisenkalium verständlich zu machen.

Die Auflösung wird zuerst so bereitet, daß sie ein, dem ihrigen gleiches Volumen der Normalauflösung des Chlors zersetzt. Nimmt man Cyaneisenkalium, wie es im Handel vorkommt, so braucht man beinahe 35 Gramm, um ein Liter Auflösung zu machen.

Diese Auflösung von Cyaneisenkalium hat keine, oder zum wenigsten nur eine sehr schwache Wirkung auf den Chlorkalk; macht man sie aber vor der Mischung sauer, so wirkt sie dann augenblicklich auf den Chlorkalk und nimmt eine gelbe Färbung an, die sie während der ganzen Operation, selbst nach der Sättigung, beibehält. Um den genauen Sättigungspunct zu erkennen, setzt man zu der Salzauflösung einen Tropfen Indigoauflösung, und nun nimmt diese augenblicklich eine schöne grüne Farbe an, die von der Mischung des Gelb und Blau herrührt. Diese Farbe wird allmälig schwach und geht wieder in Gelb über, nach Maaßgabe wie der Indigo im

Verlauf der Sättigung zerstört wird; aber ein neuer Tropfen Indigo macht sie wieder grün, bis sie endlich plötzlich verschwindet und augenblicklich in Gelb übergeht, wenn alles Cyaneisenkalium zersetzt ist. Kurz, der Gang der Operation ist durchaus derselbe, wie mit der Auflösung der arsenigen Säure. Die Genauigkeit in der Bestimmung des Gehaltes der Chlorverbindung ist bei beiden dieselbe; und obschon der Punct, wo die Sättigung überschritten wird, nicht so in die Augen fallend ist, wie mit der arsenigen Säure, so ist er doch sehr leicht auszumitteln.

Was über die beiden Verfahrungsweisen mit der Auflösung der arsenigen Säure gesagt worden ist, nämlich die Chlorauflösung zu der Arsenikauflösung zu setzen, oder umgekehrt, gilt genau auch von dem Cyaneisenkalium, so daß es überflüssig ist, hierüber noch etwas anzuführen.

Anwendung des salpetersauren Quecksilberoxyduls als chlorometrisches Mittel. — Wird das salpetersaure Quecksilberoxydul mit einer Auflösung von Kochsalz, oder mit Salzsäure vermischt, so entsteht ein weißer Niederschlag oder Quecksilberchlorür (Calomel), der bei Zusatz einer Chlor- oder Chlorkalkauflösung in einigen Augenblicken vollständig verschwindet und sich in Chlorid umwandelt, vorausgesetzt, daß in der Mischung hinlänglich freie Säure bleibt, um die Basis der Chlorverbindung zu sättigen. Es wird also zweckmäßig seyn, im Augenblicke des Versuchs zu der Auflösung des salpetersauren Quecksilbers etwas Salzsäure zu setzen, die den doppelten Zweck hat, die Base der Chlorverbindung zu sättigen und zur Niederschlagung des Quecksilbers als Chlorür beizutragen *).

Die Instrumente und Manipulationen sind genau dieselben, wie bei der arsenigen Säure und dem Kaliumeisencyanür. Nur hat das salpetersaure Quecksilber den ihm bloß allein zukommenden Vorzug, daß man bei seiner Anwendung nicht des Indigo's bedarf, um den Sättigungspunct zu erkennen. Denn derselbe wird genau durch den Moment angezeigt, wo der Niederschlag des Quecksilberchlorürs vollständig verschwindet, oder durch Zusatz eines einzigen Tropfens Chlorkalk noch zum Verschwinden gebracht werden kann.

In allen Fällen ist es rathsamer, den Versuch in dem Fläschchen O, statt in dem Gefäße G, zu machen, und das Fläschchen, nachdem es verstöpselt ist, von Zeit zu Zeit stark umzuschütteln; man erhält so etwas Chlor, welches entwichen seyn würde, wenn man in dem Gefäß G den Versuch anstellte. Es zeigte sich öfter bis fünf Grad Unterschied in dem Gehalt ein und derselben Chlorverbindung, wenn beide Verfahrungsweisen angewendet wurden.

Bedient man sich eines Fläschchens, so kann man ohne Unterschied die Chlorverbindung in das salpetersaure Quecksilber gießen, oder umgekehrt; die in beiden Fällen gefundenen Gehalte sind dieselben; stellte man den Versuch aber in einem Gefäße mit weiter Mündung an, so würde ein Verlust an Chlor stattfinden, und der Gehalt des Chlorkalks könnte um mehr als $\frac{1}{10}$ zu gering ausfallen.

In Betracht der Anwendung des salpetersauren Quecksilbers, als chlorometrisches Agens, muß hier die Bemerkung gemacht werden, daß zuerst Hr. Balland von Toul in einer, den 7. Decbr. 1829, an die Academie der Wissenschaften gerichteten Abhandlung darauf aufmerksam gemacht hat. Allein sein Verfahren war sehr ungenau, denn er schreibt vor, die Chlorkalkauflösung in ein Fußglas zu thun, und hierzu so lange salpetersaures Quecksilber zu setzen, bis sich ein Niederschlag bildete, der durch Schütteln nicht wieder verschwand. Da nun bei dieser Verfahrungsweise beträchtliche Irrthümer entstehen, so würde sie zur Bestimmung des Gehalts des Chlorkalks nicht angewendet werden können.

Später, im Jahr 1831, schlug, in den Annales de Chimie, vol. 46. p. 400, Hr. Marozeau die Anwendung des salpetersauren Quecksilbers wieder vor, allein ohne den eben beschriebenen wichtigen Uebelstand, da er vorschrieb, die Chlorkalkauflösung in das salpetersaure Quecksilber zu gießen. Diese Abänderung machte die Anwendung des salpetersauren Quecksilberoxyduls als chlorometrisches Mittel passend, und nur, daß seine Anwendung nicht hinlänglich genau beschrieben war, läßt erklären, warum es bis jetzt in Vergessenheit geblieben ist. Einige Fabrikanten haben indessen die Probe damit gemacht, sind aber bald davon wieder abgegangen, weil sie sich desselben nicht zweckmäßig zu bedienen wußten. Man darf sich darüber nicht wundern, denn in der Praxis reichen oft die geringfügigsten Uebelstände, anscheinend ohne Wichtigkeit, hin, die Einführung eines Verfahrens zu verhindern, wenn gleich sehr

*) Da das salpetersaure Quecksilber hinreichend ist, um das Alkali der Chlorverbindung zu sättigen, so wird es besser seyn, bloß Kochsalz zuzusetzen; denn setzt man zu viel Salzsäure hinzu, so bildet sich Königswasser, und dadurch wird der Gehalt der Chlorverbindung sehr verändert.

unbedeutende Abänderungen den Erfolg vergewissern können.

Die Bereitung des salpetersauren Quecksilberoxyduls geschieht ohne alle Schwierigkeiten. Man wiegt nämlich 18,124 Gr. Quecksilber ab, lös't sie kalt in ungefähr 200 Cubikcentimeter Salpetersäure von 22° Baumé auf, und verdünnt sie, wenn alles aufgelös't ist, so weit mit Wasser, bis sie einen Liter ausmachen. War hierbei nicht die geringste Menge Quecksilber verloren gegangen, so ist die Flüssigkeit gleich ihrem Gehalte nach bestimmt. Aus diesem Grunde ist es vorzuziehen, eine Quecksilberauflösung ohne ängstliche Vorsicht zu machen und nachher erst den Gehalt derselben zu bestimmen. Es trägt in der That in diesem Falle wenig aus, ob die Auflösung salpetersaures Quecksilberoxyd enthalte, oder nicht; dieses Salz hat keinen Einfluß auf den Versuch und kann den Gehalt des Chlorkalks nicht verändern, obschon Hr. Marozeau das Gegentheil behauptet hat.

Betrachtungen über die drei beschriebenen chlorometrischen Methoden. — Obgleich alle drei Methoden, bei sorgfältiger Manipulation, durchaus einander ähnlich sind, so verdient doch die Anwendung der arsenigen Säure den Vorzug.

Jede dieser drei Flüssigkeiten hat eine hinreichende Beständigkeit. Denn wurde eine Auflösung von arseniger Säure länger als 6 Monate mit reinem Sauerstoff in Berührung gelassen, so hatte sie nur eine höchst unbedeutende Menge davon absorbirt. Bei atmosphärischer Luft ist die Absorption noch geringer. Man kann übrigens, um auch die geringste Ursache einer Veränderung zu vermeiden, die arsenikalische Flüssigkeit, nach Bestimmung ihres Gehalts, in mehrere Flaschen mit eingeriebenen Stöpseln von einem halben Liter Capacität thun, sie damit ganz anfüllen und mit ihrem mit Talg bestrichenen Stöpsel verschließen. Ein Fläschchen von einem halben Liter reicht für 50 Versuche aus.

Das Cyaneisenkalium scheint vorzüglich im festen Zustande nicht der geringsten Veränderung fähig zu seyn, und nichts hindert, es, nach Bestimmung des Gehalts, in diesem Zustande als Pulver in verschlossenen Fläschchen aufzubewahren; man kann es selbst in Päckchen für einen Liter Auflösung vertheilen.

Was das salpetersaure Quecksilberoxydul anlangt, so scheint es sich mit der Zeit verändern zu können, allein nur sehr langsam, und ohne jemals die Genauigkeit der Prüfung schwankend zu machen, wenn man es, nach Bestimmung des Gehalts, in fest verschlossene Fläschchen von einem halben Liter Capacität vertheilt.

In Bezug auf die schnelle Beendigung der Prüfung, hat die schwach blau mit Indigo gefärbte Auflösung der arsenigen Säure den Vorzug. Im Augenblicke selbst, wo die Operation zu Ende ist, entfärbt sich die Flüssigkeit vollständig und wird wie Wasser.

Bei dem Cyaneisenkalium kündigt sich das Ende der Operation etwas weniger genau durch den Uebergang der grünen zur gelben Färbung an; allein bei schon nur geringer Geschicklichkeit kann man hierin keinen merklichen Irrthum begehen.

Bei dem salpetersauren Quecksilber kündigt sich das Ende der Operation durch's Verschwinden des Niederschlags von Quecksilberchlorür an, ohne daß man dabei seine Zuflucht zum Indigo zu nehmen brauchte. Wiewohl dieser Punct nicht so genau bestimmt ist, wie bei der arsenikalischen Auflösung, so ist er es doch hinlänglich, um einen Einwurf gegen dieses Verfahren nicht zuzulassen. Ob die Chlorverbindung schwefelsaure Salze enthält, oder nicht, thut wenig zur Sache; das schwefelsaure Quecksilber wird eben so wohl zersetzt, wie das Chlorür und in Chlorid umgewandelt.

Die Verdünnung des Chlorkalks verändert die Genauigkeit der Probe nicht. Bei einem Chlor-

kalk, dessen Gehalt 100° war, erfolgte genau dasselbe Resultat, nachdem er mit seinem vierfachen Volumen Wasser verdünnt worden war; der Gehalt betrug da nämlich 20°. Eben so wenig hat man auch einen merklichen Unterschied zwischen dem Kaliumeisencyanür und dem salpetersauren Quecksilber bemerkt.

Prüfung der Manganoxyde. — Die Prüfung derselben hängt genau mit der des Chlorkalks zusammen und ist übrigens von nicht geringer Wichtigkeit. Die einfachste Methode und welche auch Hrn. Gay Lussac zu gleicher Zeit am besten gelungen ist, besteht darin, das Chlor aufzufangen, welches ein bestimmtes Gewicht Manganoxyd liefern kann, und es durch eins der vorher angeführten chlorometrischen Mittel zu messen.

Nimmt man an, das Manganhyperoxyd wäre vollkommen rein, so würden 3,980 Gramm hinreichen, um bei ihrer Behandlung mit Salzsäure 1 Liter trocknes Chlor bei 0° Temperatur und 0,760 Meter Barometerstand zu liefern. Würde dieses Chlor in einer Kaliauflösung aufgefangen und nachher bis auf das Volumen eines Liter verdünnt, so würde man Normalchlorverbindung von 100° erhalten. Ein gleiches Gewicht eines andern Manganoxyds würde, auf gleiche Weise behandelt, eine Chlorverbindung geben, deren Gehalt genau dem des Manganoxyds entsprechen würde. Es sey dieser Gehalt 50°, so heißt dieses, das dem Versuche unterworfene Mangan hat bei gleichem Gewichte nur halb so viel Chlor geliefert, als das reine Mangan, und man würde, wo ein Gewicht P dieses letztern nöthig wäre, von jenem das Gewicht $P \frac{100}{50}$ brauchen, um dieselbe Menge Chlor zu erhalten.

Gay Lussac hat seine Apparate, die er zu diesen Versuchen sonst anwendete, seitdem vervollkommnet. Statt einer langen und sehr gebogenen Röhre von ziemlich großem Durchmesser, in welcher er das Chlor mittelst Kalkmilch, oder einer Kaliauflösung auffing, bedient er sich jetzt eines Kolbens, S, von etwa einem halben Liter Capacität mit langem und ziemlich weitem Halse. Folgendes ist die Beschreibung des ganzen Apparates:

t ist ein kleiner Kolben von ungefähr 5 Centimeter Durchmesser, und dient zur Aufnahme des Manganoxyds, das man mit Salzsäure behandeln will. Er wird über einem kleinen Kohlenofen, oder über einer Oel- oder Alkohollampe erhitzt. In letzterem Falle darf der Kolben nicht unmittelbar dem freien Feuer ausgesetzt seyn, sondern muß auf einer kleinen Schale von Eisenblech stehen, welche oben aufgebogen ist und die Hitze auffängt und zerstreut.

u, eine Röhre von kleinem Durchmesser, so viel wie möglich gebogen, ohne daß jedoch diese Biegung sie hindert, in den Kolben S zu gehen; sie ist auf dem kleinen Kolben t mittelst eines Korkpfropfens befestigt, dessen Poren mit einem Kitt aus Mehlkleister und einem Teig aus Mandeln verstopft sind An seinem obern Ende ist der Kork konisch ausgehöhlt; hier hinein thut man weißes Wachs und schmilzt es, und nun ist kein Entweichen des Gases zwischen der Röhre und dem Pfropfen mehr möglich.

S, ein Kolben von einem halben Liter Capacität ungefähr; derselbe ist bis obenhinauf mit einer Kali- oder Natronauflösung gefüllt, welche 200° des Alkalimeters enthält, d. h., etwas mehr als das Doppelte, um eine neutrale Chlorverbindung zu bilden; denn ein Liter Chlor entspricht nur 88° des Alkalimeters.

T, eine Röhre, die bis an den Punct i 25 Cubikcentimeter faßt und dazu dient, die Salzsäure zur Auflösung des Manganoxyds abzumessen.

Verfahren. — Man wiegt auf einem kleinen viereckigen Papiere 3,98 Gr. Mangan ab, das eine mittlere Probe ist, pülvert es fein und läßt es durch das zusammengerollte Papier in den Hals des Kolbens herunterfallen; hält man den Kolben ge-

rade, so fällt das Oxyd mittelst einiger kleinen Erschütterungen herab, und es bleibt kaum etwas auf dem Papiere zurück, und hat es nur ein Mal dazu gedient, so bleiben keine neue Mengen mehr darauf haften. Man kann auch das Oxyd gerade in den Kolben mittelst eines Trichters schütten, der eine so weite Oeffnung hat, als es nur der Hals des Kolbens zuläßt. Hierauf thut man 25 Cubikcentimeter rauchende Salzsäure in den Kolben und befestigt nun daran sogleich den schon in den Kolben eingepaßten Pfropfen der Röhre u. Das Chlor fängt alsbald an, sich zu entbinden, und treibt die Luft aus dem kleinen Kolben vor sich her, welche sich in dem obern Theile des großen, als Recipienten dienenden, Kolbens sammelt. Da diese Luft die Kaliauflösung verdrängt und in die Höhe zu treten zwingt, so könnte letztere leicht aus dem Kolben heraussteigen, wenn man nicht die Vorsicht anwendete, durch in die Höherichten des Apparats, die Luft von Zeit zu Zeit herauszutreiben; jedoch muß man vorher die alkalische Lösung umgeschüttelt haben, um alle Spuren von Chlor, welche in der Luft geblieben seyn könnten, absorbiren zu lassen. Diese Operation bietet wegen der Kleinheit und Beweglichkeit des Apparats keine Schwierigkeiten dar; allein auch diesem kleinen Uebelstande kann man ausweichen, wenn man den Kolben t klein genug nimmt, daß die von dem Chlor ausgetriebene Luft noch in dem Recipienten S Raum genug hat, ohne die Flüssigkeit herauszutreiben. Man beschleunigt nun dieß Entbinden des Chlors durch allmäliges Erhitzen des Kolbens, bis die Flüssigkeit endlich vollkommen siedet. Der gebildete Dampf treibt alles Chlor aus, und wenn man mit der Hand fühlt, daß die Leitungsröhre bis an den Ort, wo sie in die alkalische Flüssigkeit taucht, erhitzt ist, stellt man die Operation ein, zieht die Röhre aus der Flüssigkeit und nimmt den Kolben S ab, um die Absorption zu vermeiden. Die Auflösung der Chlorverbindung wird nun in das, einen Liter haltende Gefäß Q gegossen, der Kolben mehrere Male mit Wasser ausgespült, das man mit jener Auflösung vereinigt, und dann, wenn man das Volumen bis auf einen Liter vermehrt hat, das Ganze umgeschüttelt. Es ist nun weiter nichts übrig, als den Gehalt der Chlorauflösung auf die beschriebene Weise zu bestimmen.

Will man aber den Werth eines Manganoxyds bestimmen, so reicht es nicht hin, die Menge Chlor zu kennen, die es giebt, sondern man muß auch noch den Verlust an Salzsäure bestimmen. Bei reinem Manganoxyd, z. B., wird die Hälfte der angewendeten Säure in Chlor verwandelt. War das Oxyd auf der Oxydationsstufe von $1\frac{1}{2}$, so werden von 3 Theilen Säure nur einer in Chlor umgewandelt. Enthält endlich das Mangan Eisen oder Baryt, so werden diese fremden Körper eine ihrer Menge entsprechende Quantität Salzsäure neutralisiren.

Es bietet keine Schwierigkeiten dar, die Menge der angewendeten Salzsäure in Bezug auf die des erhaltenen Chlors auszumitteln.

Denn um 3,980 Gr. reines Manganoxyd, welche 1 Liter Chlor geben, aufzulösen, ist eine Menge Salzsäure nöthig, die gerade 175 72 Acidimetergraden entspricht. Die Hälfte dieser Säure 87,85 würde das Manganoxydul sättigen, und die andere Hälfte würde zu 100 Graden Chlor verwendet werden. Dieß ist die geringste Menge Säure die angewendet werden kann. Es fragt sich jetzt, ob, wenn eine bestimmte Menge Salzsäure gegeben ist, man sie durch Behandlung mit einem Ueberschusse von reinem Manganoxyd ohne Verlust in Chlor umwandeln kann, d. h., ob man 100 Grade Chlor von 175,72 Acidimetergraden Salzsäure erhalten wird. Gay Lussac hat den Versuch hierüber gemacht, und das erhaltene Resultat wich kaum um $\frac{5}{100}$ davon ab. Denn wurden 25 Cubikcentimeter Salzsäure, welche 285.7 Alkalimetergraden entsprechen, mit 8 Gramm Manganoxyd behandelt, so erhielt er 1 Liter Chlorauflösung von einem Gehalte von 152 1°, welche 267,27° Säure entsprechen. Durch den Versuch fand er, daß 15° kohlensaures Natron erforderlich waren, die Manganauflösung so weit zu sättigen, bis der durch dieses Salz gebildete Niederschlag sich nicht mehr auflöste. Es waren also von der Säure 75° unzersetzt geblieben, welche, zu

267,27° addirt, 282,27° geben. 285,7° waren zu dem Versuche angewendet worden, also fehlten 2,43° und dieß ist weniger als $\frac{1}{5}$ der angewendeten Menge. Der Versuch beweis't also, daß von 285,7° Säure 15 waren, welche ungeachtet der Gegenwart des Manganoxyds nicht in Chlor umgewandelt wurden; dieß macht beinahe 5 p.C.

Um nun die Menge Salzsäure bei der Behandlung der verschiedenen Manganoxyde zu bestimmen, nahm Gay Lussac 3,98 Gr. von jedem und lös'te sie in 25 Cubikcentimeter Salzsäure, welche 250,2° entsprechen. Er überzeugte sich auch, daß das Eisenchlorid nicht durch das Manganhyperoxyd zersetzt wird, weßhalb man auch, wenn die Auflösung mit, dem Gehalte nach, bestimmtem kohlensauren Natron so weit gesättigt wird, bis der Niederschlag anfängt, nicht mehr zu verschwinden, in der That alle Säure hat, welche in der Flüssigkeit geblieben war.

Ein zwar nicht so genaues, jedoch für technische Zwecke sattsam ausreichendes Verfahren, den Werth des Braunsteins zu prüfen, theilt Dr. Thomson, Prof. der Chemie in Glasgow, mit.

Der zu prüfende Braunstein muß zuerst fein gepulvert werden, worauf man folgendermaßen verfährt: In eine taritte Florentiner Flasche bringt man 600 Gran Wasser und 75 Gran krystallisirte Kleesäure; dann setzt man 50 Gran von dem zu prüfenden Braunstein zu und gießt hierauf so schnell als möglich 150 bis 200 Gran concentrirte Schwefelsäure in die Flasche. Letzteres geschieht am besten auf die Art, daß man vorher ein bestimmtes Gewicht Schwefelsäure, z. B., 210 Gran, in einem Standglase abwiegt und auf der Waage läßt; man gießt dann in die Flasche so viel Schwefelsäure, als angeht, bringt hierauf das Standglas wieder auf die Waage und bestimmt genau das Gewicht der ausgegossenen Säure.

Es findet ein lebhaftes Aufbrausen statt, indem sich eine reichliche Menge kohlensauren Gases entbindet. Man bedeckt nun die Oeffnung der Flasche mit einem Papier und läßt sie 24 Stunden lang stehen, worauf man sie wieder wiegt. Der Gewichtsverlust der Flasche entspricht genau der Quantität Mangansuperoxyd, welche der angewandte Braunstein enthält. Wenn, z. B., der Gewichtsverlust 34 Gran betrug, so werden die angewandten 50 Gran Braunsteinpulver 34 Gran Mangansuperoxyd enthalten und der Braunstein wird also aus 68 Proc. reinem Mangansuperoxyd und 32 Proc. fremdartigen Körpern bestehen.

Um sich den Hergang bei dieser Operation zu erklären, muß man sich erinnern, daß die Kleesäure besteht aus:

2 Atomen Kohlenstoff	1,5
3 — Sauerstoff	3
	4,5

und das Mangansuperoxyd aus:

1 Atom Mangan	3,5
2 Atomen Sauerstoff	2
	5,5

Die Kleesäure entzieht dem Mangansuperoxyd die Hälfte seines Sauerstoffs, welcher sie in Kohlensäure verwandelt, daher das Aufbrausen. 55 Gran reines Mangansuperoxyd würden 10 Gran Sauerstoff abgeben, die 45 Gran Kleesäure in 55 Gran Kohlensäure verwandeln können; da nun letztere entweicht, so zeigt der Gewichtsverlust die Menge der gebildeten Kohlensäure an. Nun ist aber das Gewicht der gebildeten Kohlensäure genau gleich dem Quantum Mangansuperoxyd, welches seinen Sauerstoff an die Kleesäure abgiebt.

Wichtige Beobachtung über die Salzsäure. —

Für alle hier angeführten Versuche ist es wesentlich, daß die Salzsäure rein, oder wenigstens frei von schwefliger Säure sey; denn diese Säure zerstört das Chlor, und würde dadurch einen, der Menge des zerstörten Chlors entsprechenden Verlust herbeiführen. Die käufliche Salzsäure enthält solche beinahe immer, und bisweilen in beträchtlicher Menge.

Ihre Gegenwart und Menge erkennt man mittelst einer, dem Gehalte nach, bestimmten Chlorverbindung, die man in ein Maaß mit Indigo schwach blau gefärbte Salzsäure gießt; hierauf operirt man ganz so, als wenn man den Gehalt einer Auflösung von arseniger Säure bestimmen wollte. Die schweflige Säure wird zuerst zersetzt, und die blaue Farbe verschwindet nur in dem Augenblicke, wo das Chlor im Ueberschuß vorhanden ist. Wird durch den ersten Tropfen der Chlorverbindung die der Salzsäure ertheilte blaue Färbung zum Verschwinden gebracht, so enthält diese Säure keine schweflige Säure. Bedarf sie dagegen 6°, so enthält die Salzsäure schweflige Säure und beinahe 6 p.C. ihres Volumens, denn ein Volumen schwefligsaures Gas entspricht merklich nahe einem Volumen Chlor. Hiernach kann man sich leicht der schwefligen Säure entledigen, wenn man ein zweckmäßiges Volumen einer Chlorverbindung zusetzt; da letzteres aber verdünnt ist, und man die Salzsäure schwächer machen würde, so wird es vorzuziehen seyn, eine kleine Menge Salzsäure in einen Kolben zu thun und gelinde mit Manganoxyd zu erhitzen. Das sich entbindende Chlor wird mittelst einer Röhre so lange in Salzsäure aufgefangen, bis alle schweflige Säure zersetzt ist. Diese Salzsäure ist frei von schwefliger Säure, wenn ein Tropfen einer Chlorverbindung augenblicklich die ihr mittelst Indigo's gegebene blaue Färbung zerstört, und sie ist frei von Chlor, wenn sie dieselbe Farbe nicht angreift.