kleinen Verluste wegzukommen, dass es ihm nicht gelungen sey, ergebe sich aus seinen Versuchen. Ich bin ganz mit ihm einverstanden, dass diess von der Qualität des zur Reinigung gewählten Regulus abhängig ist und nicht von der Geschicklichkeit des Chemikers.

Herr Hofrath Buchner sagt S. 270 seiner Notiz: «Ist das Schwefelantimon bleihaltig, so ist es am besten, den Regulus daraus nach Berthiers Methode darzustellen etc.» Ich bemerke hierzu, dass ein bleihaltiges Schwefelantimon unter allen Umständen einen bleihaltigen Regulus liefert.

J. L.

Ueber die Darstellung des Jodes und Bromes; von *Bussy*.

Das zur Gewinnung des Jodes gewöhnlich befolgte Verfahren, welches darin besteht, dass man die Mutterlaugen der Vauquelin-Soda durch concentrirte Schwefelsäure zersetzt, giebt wie man schon längst erfahren hat desshalb so veränderliche Resultate, weil bei der Destillation ein Theil des Jodes entweder als Jodwasserstoffsäure oder als Chlorjod übergeht, wodurch in beiden Fällen ein nicht unbedeutender Verlust des Productes entsteht.

Um diesem Uebelstande vorzubeugen, hat Soubeiran ¹⁾ vorgeschlagen, das Jod aus den Mutterlaugen,

¹⁾ Journal de Pharmacie t. XIII. n. 427.

durch schwefelsaures Kupfer niederschlagen, und dann das entstandene Jodkupfer durch Manganhyperoxyd bei erhöhter Temperatur zu zerlegen. Dieses Verfahren erfordert jedoch die genaueste Sorgfalt und viel Vorsicht, wenn es sich darum handelt, allen Jodgehalt aus den Mutterlaugen zu ziehen, und ich glaube nicht, dass es jemals irgendwo fabrikmässig angewendet worden ist.

Diess bewegt uns ein bei weitem einfacheres, seit einiger Zeit von mehreren Jodfabrikanten befolgtes, und (wenn wir recht unterrichtet sind) von Herrn Barruet entdecktes Verfahren mitzutheilen, welches darin besteht, das Jod durch einen Strom von Chlorgas aus den Varec-Mutterlaugen niederschlagen.

Zu diesem Endzwecke verdampft man die Varec-Mutterlauge zur Trockene, fügt zu dem Rückstand den zehnten Theil seines Gewichtes gepulverten Braunstein, mischt beides aufs genaueste, und erhitzt das Gemenge unter häufigem Umrühren bis zum beginnenden Rothbraun-glühen, in einem eisernen Kessel. Mit dieser Calcination bezweckt man die Schwefelbasen und unter-schwefligsauren Salze, welche in grosser Menge in den Mutterlaugen enthalten sind, in schwefelsaure Salze zu verwandeln. Man kann den Zeitpunkt, wo diese Verbindungen vollständig in schwefelsaure Salze verwandelt sind, leicht daran erkennen, wenn man zu einer Probe davon überschüssige Schwefelsäure giesst. Ist die Umwandlung vollständig gewesen, so darf weder eine Entwicklung von Schwefelwasserstoff stattfinden, noch darf sich Schwefel abscheiden.

Sieht man während des Glühens eine Entwicklung von violetten Dämpfen, so muss man die Hitze ermässigen, um keinen Verlust an Jod zu erleiden.

Wenn alle Schwefelbasen vollkommen zersetzt sind,

so löst man Alles in hinreichend Wasser auf, um eine Auflösung von 56° nach dem Araometer zu erhalten.

Unter beständigem Umrühren mit einem Glasstab leitet man nun einen Strom Chlorgas in die Auflösung, worauf die Flüssigkeit sich stark färbt, sodann trübt, und Jod in Gestalt eines schwarzen Pulvers absetzt; es wird nun abgeschieden und, um es krystallinisch zu erhalten, in einer Glasretorte destillirt. Die einzige Schwierigkeit, welche diese Darstellungsmethode bietet, ist den Zeitpunkt gehörig zu beobachten, wo man mit der Einwirkung des Chlors aufhören muss, damit man dasselbe nicht in einem Ueberschuss hinzubringt, welcher auf das bereits niedergeschlagene Jod wieder einwirkt. Dieser Ueberschuss würde sich besonders nachtheilig erweisen, wenn man die Mutterlaugen zu gleicher Zeit auf ihren Bromgehalt benutzen will.

Man muss, um diesen Ueberschuss zu vermeiden, die Flüssigkeit, wenn man sich diesem Zeitpunkt genähert glaubt, einen Augenblick absetzen lassen, den Gasstrom unterbrechen, und denselben auf die Oberfläche der Flüssigkeit leiten, worauf, wenn dieselbe noch ein Jodür aufgelöst enthält, ein Häutchen von Jod auf der Oberfläche entsteht, was bei vollendeter Niederschlagung des Jodes nicht stattfinden kann, in welchem Falle die Flüssigkeit sich schnell aufklärt, und nur noch eine schwach röthliche Farbe beibehält.

Die gewöhnlich befolgte Gewinnung des Broms bietet auch grosse Schwierigkeiten dar, welche man durch folgendes Verfahren umgehen kann.

Es besitzt mit dem beschriebenen die grösste Aehnlichkeit und beruht wie jenes auf der stärkeren Verwandtschaft des Chlors, wodurch es das Brom in seinen Verbindungen ersetzt. Es gestattet ferner auch noch die

Jodmutterlaugen zu vermeiden, die seither unbenutzt blieben. Wenn aus denselben, wie aber angeführt, das Jod abgeschieden worden ist, so enthalten sie noch, gesetzt dass genau nur das zur Niederschlagung des Jodes erforderliche Chlor verwendet wurde, das Brom in Gestalt von Brommetallen. Man fügt nun zu 1250 Theilen dieser Mutterlaugen 32 Theile gepulverten Braunstein, und 24 Theile gewöhnlicher englischer Schwefelsäure. Man giesst alles zusammen in eine tubulirte Glas-Retorte, an welche ein gleichfalls tubulirter Kolben anpasst, der mit einer in eine Vorlage gehenden Glasröhre verbunden ist. Man sorgt dafür, dass Retortenhals und Kolbenmündung ziemlich genau in einander gerieben sind, um Kitt und Stopfen vermeiden zu können, die unfehlbar durch Chlor zerstört werden müssten.

Nach Vollendung dieser Vorrichtungen bringt man den Inhalt der Retorte ins Kochen, worauf das Brom, mit etwas Wasser in Gestalt ölarziger, rother Streifen in dem Kolben sich verdichtet. Man unterbricht die ganze Arbeit, sobald die rothen Dämpfe aufhören sich zu zeigen.

Erwärmt man nun den Kolben gelinde, ohne den Apparat auseinander zu nehmen, so kann man das Brom in die Vorlage übertreiben, was sich beim Erkalten verdichtet.

Man sollte solche Mutterlaugen niemals wegwerfen, ohne sich vorher durch Hinzufügen einer neuen Quantität von Schwefelsäure und Braunstein überzeugt zu haben, dass sie kein Brom mehr enthalten.

(*Journal de Pharmacie. Janvier 1837, p. 17.*)

Anmerkung zum Vorstehenden.

In Betreff der Glühung der Varec-Mutterlauge mit Manganhyperoxyd ist zu bemerken, dass ein Verlust von Jod hier sehr wahrscheinlich ist. Das Manganhyperoxyd kann hier um so mehr die Rolle einer Säure spielen, als Sauerstoff vorhanden ist, und die Radicale der Jodide in der Lauge zu oxydiren, und das Jod in Freiheit zu setzen. Diess scheint auch mit der Bemerkung im obigen Aufsatze übereinzustimmen, dass sich violette Dämpfe entwickeln, also wirklich Jod ausgeschieden und verflüchtigt wird. Nebenbei steht zu erwägen, dass das Jodnatrium viel flüchtiger ist, als das Chlornatrium, und dass beim Glühen desselben in einem Platintiegel, wenn der Deckel abgehoben wird, eine bedeutende Verdampfung statt findet. Bei Luftzutritt kann dieser Verlust durch Verflüchtigung sehr leicht eine unbestimmte Grösse erlangen. Etwas Jodkalium in dem Oehre eines Platindrahtes geschmolzen, lässt sich mit Leichtigkeit in einer einfachen Spiritusflamme vollkommen verflüchtigen. Dieser Umstand macht auch, dass die Urtheile der Pharmaceuten über die Anwendbarkeit und Ergiebigkeit der in der preussischen Pharmacopoe gegebenen Vorschrift zur Jodkaliumbereitung so sehr von einander abweichen, indem ein etwas zu heftiges Glühen des Gemenges aus Jodkalium und jodsaurem Kali einen sehr grossen Verlust nach sich zieht. Unglücklicher Weise muss sich aus dem Gemenge Sauerstoff, also ein permanentes Gas entwickeln, welches dieselben nachtheiligen Wirkungen wie ein offener Luftzug herbeiführt. Es bedarf zu diesem Zwecke ein schwaches, oder längere Zeit anhaltendes Glühen in möglich gut verschlossenen Gefässen.

Die oben beschriebene Brombereitung aus Mutterlauge möchte wohl schwerlich mit der von Desfosses. (*Journal de Pharmacie*, Mai 1827 p. 267, daraus in Geiger's Magazin der Pharmacie Bd. XIX S. 14) und von Löwig in seiner Monographie des Broms (Heidelberg 1829 S. 37) beschriebenen einen Vergleich aushalten.

Die gestellte Bedingung, dass gerade nur Chlor in dem Maasse hingeleitet worden sey, um das Jod zu fällen, möchte in Praxis unausführbar seyn; und im Falle dieses Postulat nicht geleistet wird, bleibt entweder Jod bei den Bromiden zurück, oder Brom wird mit dem Jod ausgeschieden. Zu einer Trennung von grösseren Quantitäten mag sich diese Methode wohl eignen, ist aber auch als solche nicht mehr neu.

Die Darstellung des Broms aus der Mutterlauge der Kreuznacher Saline gelingt nach der Desfosses-Löwigen Methode allemal sehr leicht.

Man versetzt in einer Retorte oder Kolben 5 bis 4 Quart der Mutterlauge mit möglichst feingeriebenem Braunstein, und roher concentrirter Salzsäure. Die Mengen dieser Substanzen lassen sich nicht für alle Fälle angeben, weil sie von dem Gehalte an Brom abhängig sind; unter einander haben sie dasselbe Verhältniss eines Chlorgemenges. Ein Ueberschuss beider Substanzen schadet weniger, als ein Verlust von Brom durch zu geringe Quantitäten. Ein solches Gemenge von circa 4 Quart Mutterlauge, 1 Unze Braunstein, und 5 bis 6 Unzen roher Salzsäure, wird in einem Sandbade allmählig zum Kochen gebracht. Der leere Raum füllt sich bald mit rothen Dämpfen, welche sich schnell mit dem übergehenden Wasser in der Vorlage verdichten. Es ist jedoch viel zweckmässiger, die Destillation in einem Kolben mit kurzem Halse und einer dünnen Kühlröhre vorzunehmen,

als mit der gewöhnlichen Geräthschaft aus Retorte und Kolben bestehend; weil durch die Berührung mit vieler Luft eine Quantität Brom verloren geht, die sich durch Abkühlung nicht gewinnen lässt. Während der Destillation sieht man in der Kühlröhre einen dunkelrothen Streifen von Brom, mitten in dem abfliessenden Wasserstrome zugleich niedergehen. Endlich bemerkt man, dass die Färbung der Dämpfe im Kolben lichter wird, erst orange, dann hellgelb, und plötzlich ganz wasserhell, womit die Abscheidung des Broms vollendet ist. Dieser Uebergang findet rasch statt, so dass man den Moment der beendigten Operation sehr scharf bestimmen kann. Zieht man nun die Kühlgeräthschaft vom Apparate weg, so bemerkt man, dass die noch kochende Flüssigkeit nur Salzsäure und Wasserdämpfe ausstösst und kein Chlor, obgleich noch Manganhyperoxyd vorhanden ist. Diese Erscheinung scheint folgende Erklärung zuzulassen: das Gemenge von Manganhyperoxyd und Salzsäure ist durch die Mutterlauge zu sehr verdünnt, um für sich Chlor zu entwickeln; die Gegenwart eines Bromides veranlasst aber die Bildung von Chlor, welches sich mit dem Radical des Bromides verbindet und das Brom ausscheidet. Derselbe Fall tritt bekanntlich beim Königswasser ein: das Gemenge von Salz- und Salpetersäure enthält vor der Erwärmung kein Chlor; wird aber Gold oder Platina hinein gebracht, so bildet sich Chlor und damit Chlorgold oder Chlorplatina, so lange als von jenen Metallen etwas vorhanden ist. Ebenso dauert bei obigem Versuche die Bildung von Chlor und (also auch die Ausscheidung von Brom) so lange, als Bromid vorhanden ist, nachher aber destillirt Salzsäure über. Diess ist auch der Grund, warum, nach Löwig, die Bildung von Chlorbrom nicht eintritt. Diese Methode ist so ergiebig, dass man sich bei einigermassen

geräumigen Gefässen leicht ein Pfund Brom aus der Kreuznacher Mutterlauge in einem Tage bereiten kann. Viel unangenehmer als die Bereitung des Broms ist seine Vertheilung, Scheidung vom Wasser, Umgiessen etc., welches man in freier Luft mit verbundenem Munde und möglichst abgewendeten Gesichte verrichten muss.

Dr. Mohr.

Ueber Aether- und Naphthalinschwefelsäure; von *Berzelius*.

(Briefliche Mittheilung von Prof. Wöhler.)

«Ich fange nun an, mit den von Schwefelsäure und einem organischen Körper gebildeten Säuren in's Klare zu kommen. Sie sind von zweierlei Art. In den einen ist der organische Körper Basis, wie z. B. die Weinschwefelsäure, die zweifach schwefelsaures Aethyloxyd ist, und mit anderen Basen Doppelsalze giebt. In der anderen Art ist er es nicht, wie z. B. in der Benzoeschwefelsäure. Die Verschiedenheit in ihren Characteren besteht darin: 1) dass in den Säuren der letzteren Art die Säure eben so viel Basis sättigt, als wenn sie keinen organischen Stoff aufgenommen hätte, und 2) dass der organische Körper nicht von anderen Basen abgeschieden werden kann, wie es bei den Säuren der ersten Art der Fall ist.

Was die Naphthalinschwefelsäure betrifft, so ist diese, wie ich gefunden habe, *Naphthalin-Unterschwefel-*