XI. *Vermischte chemische Notizen;*
von J. Liebig.

Chlorjod. Bekanntlich giebt es zwei Verbindungen von Chlor mit Jod, eine, braun und flüssig, mit geringerem Chlorgehalt, und eine andere, die gelb und fest ist, mit größerem Chlorgehalt. Von letzterer hat man nach den früheren Versuchen von Gay-Lussac angenommen, sie bestehe aus $2J$ und $5Cl$, zerfalle mithin, bei Auflösung in Wasser, in Jodsäure und Chlorwasserstoffsäure.

Dieser Annahme steht aber die Thatsache entgegen, dafs, wenn die Auflösung dieses Chlorjods in Wasser mit kohlensaurem Kali gesättigt wird, ausser Chlorkalium und jodsaurem Kali, ein bedeutender Niederschlag von Jod entsteht, was unzweifelhaft beweist, dafs in dem festen Chlorjod mehr Jod enthalten ist, als zur Bildung der Jodsäure gehört.

Man kann trocknes Chlorgas tagelang über trocknes Jod streichen lassen, ohne jemals eine Verbindung zu erhalten, die, in Wasser gelöst und mit Kali oder Natron gesättigt, vollkommen klar bliebe, und nicht Jod in beträchtlicher Menge fallen liefse. Die Auflösung des festen Chlorjods in Wasser ist daher zu betrachten als ein Gemenge von Chlorwasserstoffsäure, entweder mit Jodsäure und Jod, oder mit einer noch unbekannten Oxydationsstufe des Jods.

Dieses Alles gilt jedoch nur von dem festen Chlorjod oder dessen concentrirter Lösung, welche man am besten erhält, wenn man 1 Th. Jod mit 8 bis 10 Th. Wasser übergiefst, und Chlor in die Flüssigkeit leitet, bis nichts mehr aufgenommen wird und alles Jod gelöst ist. Uebergiefst man Jod mit viel Wasser und übersättigt die Lösung mit Chlor, so bekommt man allerdings

eine Flüssigkeit, die bei Sättigung mit Alkalien kein Jod fallen läßt, sondern ganz klar und wasserhell bleibt.

Jodsaures Natron erhält man am besten, wenn man Jod mit viel Wasser übergießt, Chlorgas hineinleitet so lange es noch aufgenommen wird, und dann kohlensaures Natron zusetzt. Mit eintretender Sättigung schlägt sich eine bedeutende Menge Jod nieder. Man leitet nun abermals so lange Chlorgas hinein, bis die Flüssigkeit wieder ganz klar geworden ist, und sättigt sie aufs Neue mit Natron. Sollte sich hierbei wieder Jod ausscheiden, so muß natürlich die Behandlung mit Chlor wiederholt werden. Die klare Flüssigkeit dampft man nun bis auf etwa den zehnten Theil ab, setzt derselben noch warm die Hälfte ihres Volums Weingeist hinzu, und läßt sie dann erkalten. Das jodsaure Natron krystallisirt jetzt als eine compacte Salzmasse, bestehend aus sternförmig gruppirten achtseitigen Säulen heraus, muß aber durch Waschen mit Weingeist vom beigemengten Kochsalz befreit werden.

Das *jodsaure Natron* ist ein vortreffliches Reagenz zur Scheidung des *Baryts* von *Strontian*. Die Auflösungen der Strontiansalze werden nämlich durch jodsaures Natron nicht gefällt, die der Barytsalze aber so vollkommen, daß in der über dem Niederschlag befindlichen Flüssigkeit nach einigen Minuten kein Baryt mehr zu entdecken ist.

Jodsäure wird am vortheilhaftesten und einfachsten folgendermaßen dargestellt. Man verschafft sich auf die angegebene Art eine mit Chlor gesättigte Lösung von Chlorjod im Maximo, neutralisirt dieselbe, unter Beachtung der beim jodsauren Natron gegebenen Vorsichtsmaßregeln, mit kohlensaurem Natron, und fällt sie dann mit Chlorbarium. Der niedergefallene jodsaure Baryt wird, nachdem er gewaschen und getrocknet ist, auf 9 Theile mit 2 Theilen Vitriolöl, verdünnt mit der 10- bis 12fachen Gewichtsmenge Wasser, übergossen, eine halbe

Stunde lang damit gekocht, und dann der schwefelsaure Baryt abfiltrirt. Die durchgegangene Lösung giebt, nach Verdunstung bis zur Syrupsconsistenz und mehrtägigem Stehen an der Luft, sehr schöne und regelmäßige Krystalle von Jodsäure. Versucht man diese durch Abdampfung in der Wärme zu krystallisiren, so bekommt man eine weisse, durchaus unkrystallinische Masse; hat man sie zu weit eingedampft, so gerinnt sie beim Erkalten gleichfalls zu einer weissen Masse.

Die von Sérullas empfohlene Zersetzung des Chlorjods durch Alkohol (siehe d. Ann. Bd. XX S. 515) ist unter allen Methoden zur Bereitung der Jodsäure die unvortheilhafteste. Kaum ein Siebentel des angewandten Jods erhält man als Jodsäure *).

Wenn man 1 Th. jodsaures Natron in 1 Th. Schwefelsäure und 1 Th. Wasser heiss auflöst und die Lösung auf dem Sandbade verdunsten läßt, erhält man Krystalle, die das Eigenthümliche haben, dafs sie, auf Fliespapier gebracht, ganz nahe beim Trocknen auf einmal flüssig werden, und sich in eine zähe durchsichtige Masse verwandeln, die fast gänzlich vom Papier eingesogen wird.

Chlorsaures Kali läßt sich sehr billig darstellen, wenn man chlorigsauren Kalk (Chlorkalk) mit Wasser zu einem Brei anrührt, zur Trockne abdampft, und den Rückstand, der bekanntlich ein Gemenge von chlorsaurem Kalk und Chlorkalcium ist, mit Chlorkalium versetzt. Man erhält auf diese Weise, nach nochmaliger

*) Neuerlich hat Hr. Arthur Connell im *New Edinb. Philosoph. Journ. Vol. XI p. 72* die directe Oxydation des Jods durch anhaltendes Kochen mit rauchender Salpetersäure als ein Mittel zur Darstellung der Jodsäure empfohlen. Er bekam auf diese Weise nach Eindunstung der Flüssigkeit die Säure in Krystallen, die nach Erhitzung und mehrmaliger Umkrystallisirung sich frei von Salpetersäure erwiesen. — Prof. Liebig hat diese in theoretischer Hinsicht nicht uninteressante Methode geprüft und sie richtig befunden, keineswegs aber in Praxis für empfehlenswerth, da sich eine große Menge Jod dabei verflüchtigt. P.

Umkrystallisirung, ein ganz reines chloresaures Kali, dessen Menge etwa ein Zwölftel von dem angewandten Chlorkalk beträgt. Da der Chlorkalk sich nicht so leicht in der Wärme zersetzt, wie man gewöhnlich glaubt, so ist es vortheilhaft, sogleich bei seiner Bereitung das Chlor in heisse Kalkmilch zu leiten.

Berlinerblau. Das im Handel vorkommende Pariserblau, welches kupferfarben aussieht, keinen glänzenden, sondern einen matten Bruch besitzt, einen rein blauen Strich giebt, und, was hauptsächlich wichtig ist, sich äußerst leicht im Wasser vertheilt, wird folgendermaßen bereitet. Man löst 11 Th. Eisenvitriol in Wasser auf, versetzt die eine Hälfte der Lösung mit 2 Th. Salzsäure, und schüttet nun langsam eine Auflösung von Chlorkalk hinzu, bis alles Eisenoxydul vollkommen oxydirt ist. Dann mischt man die andere Hälfte der Vitriol-Lösung hinzu, und fällt das Ganze mit einer Auflösung von 10 Theilen Blutlaugensalz. Nach 4- bis 6maligem Waschen wird der feuchte Niederschlag mit Gummiwasser oder einer Auflösung von gerösteter Stärke angerührt, dann gepresst und in erhöhter Temperatur getrocknet.

Man kann auch die Lösungen des Vitriols und des Blutlaugensalzes sogleich mit einander mischen, und dann so lange eine Auflösung von Chlorkalk zu dem Niederschlage setzen, bis dieser tief dunkelblau geworden ist. Die Farbe wird rein blau, wenn man hernach die Flüssigkeit mit verdünnter Salzsäure versetzt, bis sie schwach sauer reagirt.

Chromgelb wird sehr wohlfeil und von äußerst schöner Farbe erhalten, wenn man schwefelsaures Bleioxyd, das so oft als Nebenproduct ganz werthlos ist, noch feucht mit einer Lösung von chromsaurem Kali übergießt, von der es in der Kälte vollkommen zersetzt wird. Zu gleichem Zweck pflegt man auch wohl Bleiweiß mit chromsaurem Kali zu übergießen.

Schwefelbarium und *Schwefelstrontium* aus schwe-

felsaurem Baryt und Strontian darzustellen, gelingt am besten, wenn man so viel Kohle nimmt, daß der Sauerstoff nicht als Kohlensäure, sondern als Kohlenoxyd weggeht (eine Thatsache, welche den Natron-Fabrikanten in Bezug auf die Zersetzung des Glaubersalzes durch Kohle längst bekannt gewesen ist). Dann reicht Rothglühhitze zur Reduction vollkommen hin, und wenn man das Gemenge von Kohle und schwefelsaurem Baryt oder Strontian, mit Mehlkleister zu einem Teige angestossen und in Cylinder geformt, mit Holzkohlen in einem Windofen schichtet, so daß zwischen der untersten Lage und dem Rost noch eine fußhohe Lage Kohlen bleibt, dann einige glühende Kohlen oben aufschüttet, das Ganze fortbrennen läßt, bis der Ofen in voller Gluth ist, und nun alle Züge verschließt, so sind nach 5 bis 6 Stunden die Cylinder in Schwefelbarium oder Schwefelstrontium verwandelt. Auf 4 Th. schwefelsauren Strontian oder 5 Th. schwefelsauren Baryt wird 1 Th. Kohle, am besten von dem wohlfeilen Steinkohlenrufs, genommen.

Cyanquecksilber. Wenn man Berlinerblau mit Quecksilberoxyd kocht, so erhält man meistens eine gelbgefärbte Flüssigkeit, die nur schmutzige Krystalle giebt; dampft man aber die Flüssigkeit bis zur Trockne ab, so erhält man aus der Auflösung des Rückstandes blendend weiße Krystalle. Die Flüssigkeit verliert ihren Eisengehalt gänzlich, und es ist weder Kochen mit Quecksilber noch Neutralisiren mit Cyanwasserstoffsäure nöthig.

Sehr practisch ist auch die von Desfosses gegebene Vorschrift: 1 Th. trocknes schwefelsaures Quecksilberoxyd (erhalten durch Erhitzung eines Gemenges von 2 Th. Quecksilber, 2 Th. Schwefelsäure und $\frac{1}{2}$ Th. Salpetersäure) mit einer Auflösung von 1 Th. Blutlaugensalz in 10 Th. Wasser zu kochen bis zum gänzlichen Verschwinden des niedergefallenen basischschwefelsauren Quecksilberoxyds. Man erhält $1\frac{1}{4}$ Th. Cyanquecksilber in ganz weißen Krystallen.

Aetzkali. Bekannt ist die Bereitung des Aetzkalis, nicht aber vielleicht der Umstand, daß bei dem Aetzendwerden des kohlensauren Kalis das Wasser eine Hauptrolle spielt.

Löst man 1 Th. reines kohlensaures Kali, oder auch Pottasche in 4 Th. Wasser, und kocht die Lösung mit gelöschtem Kalk, so wird dem Kali nicht die geringste Menge Kohlensäure entzogen. Es wird nicht ätzend, wie viel Kalk auch genommen, oder wie lange auch gekocht worden ist.

Kocht man demnach 1 Th. kohlensaures Kali und 1 Th. gelöschten Kalk mit 4 Th. Wasser einige Minuten lang, so wird eine davon abfiltrirte Portion der Flüssigkeit mit Salzsäure heftig brausen. Setzt man aber der Masse allnählig noch 6 Th. Wasser hinzu, so wird man finden, daß das Kali, *ohne weiteres Sieden der Flüssigkeit*, immer mehr Kohlensäure verliert, bis es beim Zusatz der letzten Portion Wasser vollkommen ätzend ist.

Diese Erscheinung erklärt sich dadurch, daß ätzendes Kali in *concentrirter* Lösung dem kohlensauren Kalk Kohlensäure entzieht. Um sich von dieser Thatsache zu überzeugen, koche man concentrirte ganz kohlensäurefreie Kalilauge einige Minuten lang mit gepulverter Kreide: die abfiltrirte Lösung wird mit Salzsäure lebhaft aufbrausen. (Geiger und Liebig's Magazin, Bd. 34 S. 26, 133; Bd. 35 S. 17, 115, 224, 225, 257.)