III. *Wirkung der Bromsäure und der Chlorsäure auf den Alkohol; von Hrn Serullas.*

(*Ann. de chim. et de phys.* T. XLV. p. 203.)

Der geschickte Pharmaceut Hr. Karl Löwig, dem die Chemiker den Vortheil verdanken, sich gegenwärtig das Brom in reichlicher Menge zu einem mäßigen Preise verschaffen zu können, hat eine Monographie vom Brom bekannt gemacht, und darin die Beobachtungen niedergelegt, welche er bei Darstellung dieser Substanz im Großen aus der Mutterlauge der Soole von Kreuznach zu machen Gelegenheit hatte.

Unter andern Vorschriften giebt er eine zur Bereitung der Bromsäure, welche der ähnlich ist, die man zur Darstellung der Chlorsäure befolgt, und von der auch ich eine Anwendung zur Bereitung der Jodsäure gemacht habe. Sie besteht bekanntlich darin, daß man in eine heiße Lösung von chlorsaurem oder bromsaurem Kali kieselhaltige Flußsäure schüttet, die sich mit dem Kali zu einem gallertartigen Niederschlag vereinigt und die Bromsäure oder Chlorsäure in Freiheit setzt.

Da sich die kieselhaltige Flußsäure, sobald sie concentrirt ist, bei einer weit unter dem Siedpunkt des Wassers liegenden Wärme verflüchtigen läßt, so kommt das Verfahren, wie gesagt, darauf zurück, daß man die heiße Lösung des bromsauren oder chlorsauren Kali's mit einem Ueberschuß von kieselhaltiger Flußsäure vermischt, und nach dem Erkalten filtrirt, unter den gewöhnlichen Vorsichtsmaßregeln, d. h. langsam, bis zum zweckmäßigen Punkte eindampft, und nach einigen Tagen durch eine Säule von zerstoßenem Glase abermals filtrirt.

In der gegründeten Furcht, es möge kieselhaltige Flußsäure frei oder an Kali gebunden zurückbleiben,

nimmt Hr. Löwig das bromsaure Kali in Ueberschuß und scheidet es hernach durch einen hinlänglichen Zusatz von Alkohol ab. Diefs Mittel, welches ich, gleich anderen Chemikern, unter verschiedenen Umständen, wo es sich um Abscheidung in Wasser gelöster und in Alkohol unlöslicher Substanzen handelte, mit Erfolg angewandt habe, schien mir nicht zur Anwendung geeignet in einem Fall, wo wie hier zwei Körper in Berührung kommen, die sehr wahrscheinlich eine Reaction auf einander ausüben.

Indefs wollte ich doch mit der Bromsäure, die ich eben bereitet hatte, den Versuch machen, und sehen, ob sie wohl salzige Stoffe enthielte.

Zu dem Ende schüttete ich 3 bis 4 Grammen dieser Säure, die nicht sehr concentrirt war, in eine fast gleiche Menge von Alkohol von 40° B. Fast augenblicklich färbte sich die Flüssigkeit; es fand eine starke Wärmeentbindung statt, die fast bis zum lebhaften Sieden ging, und zu einer reichlichen Entwicklung von Bromdämpfen, begleitet von einem sehr stechenden Geruch nach Essigäther, Veranlassung gab. Die, gelb gefärbte, Flüssigkeit enthielt etwas Bromwasserstoffsäure.

Vermuthlich hat Hr. Löwig diese Wirkung zwischen der Bromsäure und dem Alkohol nicht beobachtet, weil er die beiden Körper in sehr verdünntem Zustande mit einander vermischte, da die Wärme, welche er zuletzt zur Verdampfung des Alkohols angewandt, keine Reaction hervorgerufen hatte; hätte sie stattgefunden, so würde dieser Chemiker nicht den Alkohol als ein vortheilhaftes Mittel zur Bereitung der Bromsäure haben angeben können. Gewiß ist, daß ein Gemenge von Bromsäure, selbst ziemlich verdünnter, und concentrirtem Alkohol bei Erwärmung dieselben Erscheinungen mehr oder weniger stark darbietet.

Es ist demnach ersichtlich, daß die Bromsäure in gewöhnlicher Temperatur eben so rasch und ungestüm
auf

auf concentrirten Alkohol wirkt, als in der Wärme die Salpetersäure. Sie entzieht durch ihren Sauerstoff einem Theil des Alkohols seinen Wasserstoff und verwandelt diesen in Essigsäure, welche sich mit einem Theil unzersetzten Alkohols zur Bildung von Essigäther verbindet. Dabei wird Brom frei, Kohlensäure bildet sich aber nicht. Die Bromwasserstoffsäure, welche sich in der Flüssigkeit findet, entsteht wahrscheinlich aus späterer Einwirkung des Broms auf den Alkohol, welcher, wenn er in geringer Menge vorhanden ist, gänzlich in Essigsäure verwandelt wird.

Concentrirte Chlorsäure wirkt in gewöhnlicher Temperatur lebhaft auf Alkohol von 40° B., die Flüssigkeit geräth in's Sieden, es wird Chlor entwickelt und Essigsäure gebildet. Ist der Alkohol in geringer Menge gegen die Säure da, so wird er ganz in sehr starke, dem Radical-Essig gleiche Essigsäure verwandelt. Bei sehr wenig Alkohol und viel Säure ist die Wirkung ungemessen heftig, es tritt Entzündung ein. Mischt man, um Zeit zum Beobachten zu haben, die Chlorsäure mit weniger concentrirtem Alkohol und zwar in einer etwas langen Röhre, so finden von Zeit zu Zeit kleine Detonationen statt, welche ohne Zweifel von der Einwirkung des Chlors auf die Alkoholdämpfe herrühren, weil die Röhre, sogleich nach der Detonation, ihre frühere gelbe Farbe verliert und farblos wird. Ich glaube nicht, daß sie vom Chloroxyd herrühren.

Gleiche Erscheinungen wie mit Alkohol geben Chlorsäure und Bromsäure auch mit Aether. Es wird Chlor oder Brom in Freiheit gesetzt und Essigsäure gebildet; nur muß man das Gemenge umrühren, da der Aether von der anfangs unten schwimmenden Säure wenig löst.

Trocknes Löschpapier mehrmals zusammengelegt und in Chlorsäure getaucht, brennt beim Herausziehen lebhaft; es stößt einen starken Geruch aus, ganz dem der Salpetersäure ähnlich, einen Geruch, welchen ich immer bei

der concentrirten und erwärmten Chlorsäure gefunden habe.

Da wir bis jetzt nur noch wenig von der Bromsäure wissen, so glaube ich, daß die angeführten Thatsachen, welche selbst, was die Chlorsäure betrifft, neu sind, interessiren werden, vor Allem weil sie recht klar zeigen, daß der Alkohol durch Körper, die nur *Wasserstoff entziehen*, in Essigsäure verwandelt werden kann, ohne daß, wie ich mich überzeugt habe, dabei Kohlensäure gebildet wird. Diese Beobachtung führt vielleicht zur Entdeckung einer Essigbereitung mittelst anderer als der gegenwärtig angewandten Substanzen, durch welche die weingeistigen Flüssigkeiten directer und vollständiger in Essig umgewandelt werden.

Ehe ich schliesse muß ich noch die folgende Bemerkung machen.

Die Chlorsäure und die Bromsäure, welche ich zu meinen Versuchen anwandte, wurden, wie gesagt, mit kieselhaltiger Flußsäure dargestellt; sie besitzen nicht gleiche physische Eigenschaften mit den Säuren, welche man mittelst Schwefelsäure aus dem chlorsauren und bromsauren Baryt erhält, wenigstens nach den von andern Chemikern gegebenen Beschreibungen zu urtheilen. Nach diesen sind nämlich die genannten Säuren farblos, geruchlos, und im concentrirten Zustande syropsartig. Die von mir bereiteten sind etwas gefärbt, die Chlorsäure gelblich, die Bromsäure röthlich; sie haben einen eigenthümlichen Geruch und kein öliges Ansehen. Ich glaube, es ist schwierig, sie ohne Zersetzung bis zu diesem Punkte einzudampfen; ihre Färbung rührt wahrscheinlich von einer anfangenden Zersetzung her, wodurch ihre Eigenschaften verändert werden.

Indefs röthen sie anfangs das Lackmuspapier und entfärben es sehr schnell. Die Chlorsäure bewirkt, wie gesagt, sogar die Entzündung dieses Papiers. Sie fällt Silbersalze nicht, was die Abwesenheit des Chlors oder

Chloroxyds beweist. Mit Kali gesättigt, geben sie Salze, welche alle Eigenschaften des chlorsauren und bromsauren Kali's besitzen.

Ich werde die aus dem chlorsauren und bromsauren Baryt durch Schwefelsäure erhaltene Chlorsäure und Bromsäure mit denen mittelst kieselhaltiger Flußsäure bereiteten vergleichen. Im Fall die ersteren nicht die von mir für die letzteren angegebenen Eigenschaften besitzen sollten, was mir indess nicht sehr glaublich scheint, würde diese sehr merkwürdige Verschiedenheit meinen Beobachtungen einen erhöhtes Interesse verleihen.

IV. *Ueber die jodsauren und chlorsauren Pflanzenalkalien; von Hrn. Serullas.*

(*Journ. de chim. medical. Année, 1830, p. 513.* Von diesem Aufsatz war schon im vorhergehenden Hefte, S. 518., die Rede.)

1. Jodsaure Pflanzenbasen.

Morphin. Wie die Jodsäure auf das Morphin wirkt, habe ich gezeigt *). Es findet dabei eine plötzliche Zersetzung der Säure statt, welche sich durch eine beträchtliche Ausscheidung von Jod zu erkennen giebt, und welche ich als ein Mittel zur Unterscheidung des Morphins von anderen Pflanzenbasen bezeichnet habe. Da es mir nützlich schien, so habe ich auch untersucht, wie sich diese Alkalien gegen die Jodsäure verhalten würden, und dabei gesehen, daß die meisten recht wohl bestimmte Salze geben.

Jodsaures Chinin. Man sättigt gelöste Jodsäure mit Chinin. Die concentrirte und noch heiße filtrirte Flüssigkeit krystallisirt bald beim Erkalten auf gleiche Weise wie das schwefelsaure Salz, d. h. in seidenartigen Nadeln.

*) Man sehe diese Ann. Bd. 94. S. 119.