

XV. *Ueber ein neues Verfahren zur schnellen Darstellung ganz reiner Jodsäure, und über ein Mittel, die kleinste Menge irgend eines Pflanzenalkali's aus seiner weingeistigen Lösung niederzuschlagen; von Hrn. Serullas.*

(Auszug aus den *Ann. de chim. et de phys.* T. XLV. p. 59.)

Die Unlöslichkeit der Jodsäure in starkem Alkohol (man sehe Hrn. Serullas's Abhandlung im Bd. 94. S. 115. dieser Annalen) und die zersetzende Wirkung des Wassers auf das Chlorjod liefern ein Mittel, die Jodsäure direct aus dem Chlorjod zu erhalten. Uebergießt man nämlich befeuchtetes Chlorjod mit starkem Alkohol, so wird die durch Wasserzersetzung gebildete Chlorwasserstoffsäure gelöst, und die zugleich entstandene Jodsäure bleibt ungelöst zurück.

Damit der Versuch gut gelinge, muß man starres, wohl mit Chlor gesättigtes Chlorjod nehmen, dasselbe in eine Flasche bringen, die etwas Wasser, oder noch besser eine Lösung von Chlorjod, und eine gewisse Anzahl ziemlich grober Glasstücke enthält. Man verstöpselt darauf die Flasche und schüttelt das Ganze wohl um; dieß Schütteln geschieht, um das Chlorjod von dem ihm immer beigemengten Subchlorür zu trennen, wobei die Glas-

Säure auch aus dem blausäurefreien Oel entstehe. Es ist offenbar in dieser und in anderer Beziehung der Untersuchung noch ein großer Spielraum übrig gelassen, und darum um so mehr zu wünschen, daß sie von den Verfassern dieser Abhandlung oder einem andern Chemiker bald wieder aufgenommen und vervollständigt werde. — Die Idee, ein ätherisches Oel als Radical der Benzoesäure zu betrachten, gewinnt übrigens an Wahrscheinlichkeit durch Prof. Liebig's neue Analyse der Kamphersäure. (In diesem Bande S. 41.)

P.

stücke den Zweck haben, das Chlorjod zu zertheilen, von und den Wänden des Gefäßes abzulösen. Man bringt dann das Ganze in eine Schale, gießt die Flüssigkeit vom Bodensatz ab, und wäscht denselben, unter sanftem Umrühren mit einem Glasstabe, zu wiederholten Malen mit Aether oder mit Alkohol von 38° bis 40° B. Der Bodensatz entfärbt sich fast augenblicklich, und die darüberstehende Flüssigkeit wird gelb. Man setzt die Waschung nun so lange fort, bis der Alkohol sich nicht mehr färbt, wo dann die Säure vollkommen rein als ein weißes, krystallinisches Pulver zurückbleibt, das nach dem Trocknen sich zwischen den Fingern wie feiner Sand anfühlt. Uebri-
gens kann man die Jodsäure nochmals auflösen, filtriren und auf die früher angegebene Weise (Bd. 94. S. 115.), d. h. unter Vermischung mit Schwefelsäure, zur Krystallisation bringen *).

Da das Subchlorür des Jods löslicher ist als das Chlorür, so kann man dieses fast gänzlich, bis auf eine schwache zeisiggelbe Farbe, von ersterem befreien, wenn man es mit einer sehr geringen Menge einer Lösung von farblosem Chlorjod wäscht, welches viel vom Subchlorür zu lösen im Stande ist. In diesem Falle wird man wahrscheinlich aus der Entfärbung schliessen können, daß der bereits gebildete Niederschlag größtentheils Jodsäure ist. Für die Umwandlung des Chlorjods in Chlorwasserstoffsäure und Jodsäure ist es übrigens gut, demselben so viel wie möglich das Subchlorür zu entziehen, da dieses nicht nur keine Jodsäure liefert, sondern auch eine eigenthümliche und für die Operation schädliche Wirkung auf den Alkohol auszuüben scheint.

Es ist demnach gegenwärtig wohl erwiesen, daß das

*) Da schwerlich ein Jeder Chlorjod vorrätig hält, so wäre wohl zu versuchen, ob man die Darstellung der Jodsäure nicht dadurch vereinfachen könnte, daß man Jod in Alkohol von zweckmäßiger Stärke löste und Chlorgas hineinleitete. P.

Chlorjod nicht als solches in Wasser gelöst enthalten seyn kann, sondern, daß es von diesem in Chlorwasserstoffsäure und Jodsäure zerlegt wird. Starres Chlorjod, welches völlig mit Chlor gesättigt, d. h. lange Zeit in großen mit Chlorgas gefüllten Flaschen aufbewahrt worden ist, läßt sogar, bei Uebergießung mit einer gesättigten Lösung von Chlorjod, Jodsäure fallen, obgleich man diese, wegen ihrer großen Löslichkeit in Wasser, nur dann gänzlich erhält, wenn man starken Alkohol hinzusetzt, der sich des etwa vorhandenen Sub-Chlorürs und der gebildeten Chlorwasserstoffsäure bemächtigt.

Die Abscheidung der Jodsäure im genannten Fall entkräftet den Einwurf, als bedinge der Alkohol die Zersetzung des Wassers.

Die genaue Kenntniss, welche wir von der Wirkung des Chlorjods auf das Wasser haben, gestattet eine sichere Erklärung der Erscheinungen, zu welchen die Lösung desselben bei Berührung mit anderen Körpern Anlaß giebt.

Schüttelt man Silberoxyd mit einer alkoholischen Lösung von Jod, so erhält man Jodsilber und jodsaures Silberoxyd, welche zwar beide unlöslich sind, durch Ammoniak, welches das letztere löst, aber leicht getrennt werden können. Auf gleiche Weise entstehen, mit einer Chlorklösung, Chlorsilber und chlorsaures Silber, welches letztere in Lösung bleibt.

Schüttelt man eine Lösung von Chlorjod mit Silberoxyd, so erhält man Chlorsilber und freie Jodsäure. Man kann in der Flüssigkeit einen kleinen Ueberschuß beider Säuren lassen, welche sich dann beim Abdampfen als Chlorjod verflüchtigen.

Um den Punkt aufzufinden, wo man mit dem Zusetzen des Oxyds einhalten muß, filtrire man von Zeit zu Zeit kleine Portionen der Flüssigkeit ab und verdampfe sie zur Trockne. Die Intensität der Farbe zeigt dann, wie viel Chlorjod noch darin geblieben ist. Man setzt dann bis zum zweckmäßigen Punkte Silberoxyd hinzu,

und kann denselben sogar ein wenig überschreiten, da das entstehende jodsaure Silberoxyd unlöslich ist.

Hier wird also aus dem Wasserstoff der Chlorwasserstoffsäure und dem Sauerstoff des Oxyds Wasser gebildet, das Chlorsilber fällt nieder und die Jodsäure bleibt in der Flüssigkeit. Zur Zeit, als man die Jodsäure nur mit Schwierigkeit aus dem Chloroxyd darzustellen wufste, hätte man sie selbst auf diese Weise bereiten können, da die hiedurch erhaltene Jodsäure rein ist.

Legt man dünne Silberblättchen in eine Lösung von Chlorjod, so bilden sich augenblicklich Chlor- und Jodsilber, welche durch Ammoniak zu trennen sind. Die doppelte Tendenz des Chlors und des Jods zur Vereinigung mit dem Silber und des Sauerstoffs der einen Säure zur Verbindung mit dem Wasserstoff der andern bedingt hier die Bildung des Chlor- und Jodsilbers.

Fällung der Pflanzenalkalien durch Jodsäure.

In meiner Abhandlung über die jodsauren und chlor-sauren Pflanzenbasen *) habe ich angegeben, sagt Hr. S., daß, wenn man gelöste Jodsäure in eine etwas concentrirte wäßrige Lösung neutraler jodsaurer Pflanzenbasen oder anderer Salze dieser Alkalien schüttet, ein reichlicher Niederschlag von einem sehr sauren jodsauren Salze entsteht.

Diese merkwürdige Schwerlöslichkeit der sauren jodsauren Pflanzenbasen schien mir sehr geeignet, diese Alkalien in ihren Lösungen, besonders den alkoholischen, zu entdecken, was auch wirklich der Fall ist. Statt der Jodsäure kann man sich auch des Chlorjods bedienen, denn die Lösung desselben unterscheidet sich von der ersten nur durch die Beimengung von Chlorwasserstoffsäure, und diese ist nicht hinderlich, da die Jodsäure die Pflanzenbasen aus ihren Verbindungen mit anderen Säu-

*) Man wird diese Abhandlung im nächsten Hefte der *Annalen* finden. P.

ren, als Schwefel-, Salpeter-, Chlor- und Chlorwasserstoffsäure, austreibt.

Die Wirkung der Chlorjod-Lösung auf die mit Säuren verbundenen Pflanzenbasen ist ein klarer Beweis, daß diese Lösung nur ein Gemenge von Jodsäure und Chlorwasserstoffsäure ist, da man nicht annehmen kann, daß ein neutrales Pflanzenbasen-Salz die Zersetzung des Wassers bedinge.

Die Empfindlichkeit der Jodsäure als Reagenz auf die Pflanzenbasen ist sehr groß, und diese Säure gehört in dieser Beziehung zu den genauesten Reagenzen, welche die Chemie aufzuweisen hat. Sie giebt noch mit einem Hundertel eines Grans von Chinin oder Cinchonin schnell einen Niederschlag, den man bald sammeln kann, selbst wenn die Gewichtsmenge des Alkohols mehrere tausend Mal größer ist als die des Pflanzenalkali's.

Die Jodsäure muß in ziemlich vielem Wasser gelöst werden, damit sie für sich den Alkohol nicht trübe, was übrigens nicht geschieht, wenn man eine Lösung von Chlorjod zu diesen Versuchen anwendet.

Die Empfindlichkeit ist nicht für alle Pflanzenbasen gleich groß; die geringste Menge von allen ist ein Fünftel eines Grans. Auch ist die Jodsäure ein empfindlicheres Reagenz für die Pflanzenbasen, als diese für jene, weil die Säure in Ueberschuß da seyn muß, wenn eine unlösliche Verbindung entstehen soll; das neutrale jodsaure Salz, welches sich anfänglich bildet, ist immer mehr oder weniger löslich. Dennoch ist die Jodsäure für die Pflanzenbasen, besonders für das Chinin und Cinchonin, ein eben so empfindliches Reagenz wie die Schwefelsäure für den Baryt.

Die sauren jodsauren Pflanzenbasen, auf deren Schwerlöslichkeit jene Reaction beruht, lassen sich nicht krystallisirt darstellen, und es ist noch ungewiß, ob sie die überschüssige Säure, deren Menge übrigens sehr groß seyn muß, in einem bestimmten Verhältnisse enthalten.

Die Jodsäure löst sich nicht in Alkohol; allein wenn sie sich schon in einer beträchtlichen Menge Wasser gelöst befindet, wird sie vom Alkohol nur sehr langsam, nach langer Ruhe und nur theilweise gefällt. Bei Gegenwart einer Pflanzenbase in dem Alkohol geschieht aber die Fällung plötzlich.

Das Morphin übt eine zersetzende Wirkung auf die Jodsäure aus, und dieß giebt ein Mittel ab, dasselbe in sehr geringer Menge zu erkennen *). Die beiden Chlorüre von Jod, in Wasser gelöst, wirken auch auf dasselbe; allein die Wirkung muß verschieden seyn, weil die eine dieser Lösungen Jodsäure enthält, und die andere nicht.

Ich hoffe, sagt Hr. Serullas, die Jodsäure oder die Lösung des Chlorjods zu einem Prüfmittel der Chinariiden machen zu können.

Darauf zu achten ist noch, daß das Jod, welches man zur Bereitung des Chlörjods anwendet, rein sey, weil die salzigen Stoffe, welche das käufliche Jod enthält, mit in das Chlorjod und folglich auch in die Jodsäure übergehen. Auch enthält der Alkohol, der gewöhnlich über Aetzkalk rectificirt worden ist, Spuren von letzterem. Um beide Einnengungen zu vermeiden, die mich, sagt Hr. S., anfänglich, ehe ich ihre Abkunft kannte, zu Irrthümern verleiteten, habe ich das Jod durch Wasser aus seiner alkoholischen Lösung gefällt, und den Alkohol mit einigen Tropfen Schwefelsäure nochmals destillirt.

Zu erinnern ist endlich auch, daß die Niederschläge, welche aus der Verbindung der Jodsäure mit Pflanzenbasen in alkoholischen Lösungen entstehen, sich, im trocknen Zustande, mit Explosion zersetzen, wenn man sie auf Papier nur bis 115 oder 120° C. erhitzt, und daß sie bei Erhitzung in einem Glasrohr eine starke Detonation geben.

*) Man sehe die Abhandlung von Serullas im Bd. 94. S. 119. dieser Annalen.

Z u s a t z.

Hr. Serullas schickt diesem Aufsätze eine Einleitung voraus, mit der er hauptsächlich die Absicht zu haben scheint, einige Beobachtungen über das Chlorjod für sich zu vindiciren, die Hr. Dumas in einer kürzlich bekannt gemachten Notiz (*Annal. de chim. et de phys. T. XLIV. p. 263.*) als die seinigen in Anspruch genommen hat. Sie beziehen sich der Hauptsache nach auf die Frage, ob das Chlorjod unzersetzt oder in Jod- und Chlorwasserstoffsäure zerfällt vom Wasser gelöst werde und es ist wohl überflüssig, sie hier zu wiederholen, da man sie fast sämmtlich in den früheren Bänden der Annalen mitgetheilt findet (Bd. 90. S. 458., Bd. 94. S. 97. und S. 116.).

Hr. Dumas behandelt dieselbe Frage aus einem allgemeineren Gesichtspunkt, indem er sie auf die gesammten Chlorüre ausdehnt und dabei die Triftigkeit der Gründe untersucht, vermöge welcher mehrere Chemiker die in Wasser gelösten Chlorüre als chlorwasserstoffsäure Salze ansehen. Diese Gründe beruhen, nach Hrn. Dumas, erstlich auf der unzweifelhaften Existenz des chlorwasserstoffsäuren Ammoniaks, zweitens auf der Verschiedenheit der Farbe der Chlorüre im trocknen und gelösten Zustande, so wie deren Gleichheit im letzteren Fall mit der der entsprechenden Sauerstoffsalze, endlich auf der offenbaren Zersetzung einiger Chlorüre, wie das des Magniums, Aluminiums, Wismuths und Antimons.

Die erste Thatsache beweist, nach Hrn. D., nichts, da das Ammoniak wegen seiner eigenthümlichen Natur nicht mit den Oxyden verglichen werden kann. Die Farbenerscheinungen, aus denen namentlich Hr. Chevreul auf eine Zersetzung der Chlorüre in Wasser geschlossen hat, sind uns hinsichtlich ihrer Ursachen noch zu unbekannt, als daß von ihnen ein Argument hergenommen werden könne. Und was endlich die sichtliche Zersetzung gewisser Chlorüre betrifft, so lasse sich, meint Hr. Dumas,

dagegen einwenden, daß nicht das Wasser an sich, sondern die bei der Einwirkung entwickelte Wärme die Ursache der Zersetzung sey, zumal das Chlorwismuth und das Chlorantimon bei langsamer Anziehung von Feuchtigkeit nicht auf das Wasser zu wirken scheinen, vielmehr mit ihm eine klare Flüssigkeit geben.

Die von Hrn. Serullas beobachtete Abscheidung des Chlorjods aus seiner Auflösung in Wasser, oder aus einem Gemisch von Jodsäure und Chlorwasserstoffsäure durch einen Zusatz von Schwefelsäure (dies. Ann. Bd. 94. S. 116.), sieht Hr. Dumas gleichfalls nicht als entscheidend an, da man eben sowohl sagen könne, die Schwefelsäure habe sich des vorhandenen Wassers bemächtigt, als sie habe dasselbe erst gebildet. Uebrigens verhält sich, wie Hr. Dumas bemerkt, die Schwefelsäure gegen eine Auflösung von Chlorarsenik oder eine Mischung von Chlorwasserstoffsäure und arseniger Säure gerade eben so wie gegen das Chlorjod, und auf derselben Einwirkung der Schwefelsäure beruht nach ihm die Bereitung des Chrom- und Manganhyperchlorids.

Abgerechnet einige besondere Fälle, über welche Jedermann einig ist, fährt Hr. Dumas fort, beweist nichts, wenn ich mich nicht täusche, daß die Chlorüre vom Wasser zersetzt werden. Viele Chemiker nehmen gegenwärtig an, daß sie sich unzersetzt lösen; allein ihre Meinung beruht auf den von mir angegebenen oder auf ähnlichen Gründen. Verwerfen sie die chlorwasserstoffsäuren Salze, so geschieht es, weil deren Existenz weder erwiesen noch nothwendig ist, und nicht weil sie zu deren Verwerfung positive Schlüsse geltend zu machen haben.

Es scheint mir indess, als liefse sich dennoch die Frage entscheiden, und es sind besonders die Reactionen der beiden Chlorüre von Jod, auf die ich mich dabei stützen will.

Löst man das Subchlorür von Jod in Wasser, so

erhält man bekanntlich eine braunrothe, sehr dunkle Flüssigkeit. Schüttelt man diese Lösung mit dem Drittel oder Viertel ihres Volumens an Schwefeläther, so entfärbt sich das Wasser augenblicklich, und der Aether nimmt eine sehr intensiv rothe Farbe an. Dampft man den Aether ab, so bleibt das Subchlorür mit allen seinen gewöhnlichen Eigenschaften zurück *).

Ich ziehe aus diesem Versuch den Schluss, der mir als der natürlichste erscheint. Ich kann nicht wohl glauben, daß das Wasser von dem Subchlorür zersetzt werde, denn dann müßte man annehmen, daß dasselbe durch den Einfluß des Aethers wieder hergestellt werde, da dieser das Subchlorür dem Wasser entzieht. *Das Subchlorür des Jods zersetzt also das Wasser nicht.*

Das gewöhnliche Chlorjod wird unter gleichen Umständen nicht vom Aether aus seiner wässrigen Lösung aufgenommen. Ich folgere daraus, *daß das Wasser vom Chlorjod zersetzt wird.*

Man weiß seit langer Zeit, daß der Aether dem Wasser das Chlorgold, das Chlorplatin, den Aetzsublimat, das Chloreisen u. s. w. entzieht. Ist der Satz, von dem ich ausgehe, richtig, so muß man daraus schließen, daß diese Chloride das Wasser nicht zersetzen.

Durch Nachdenken über diese Resultate bin ich dahin geführt, den Satz aufzustellen, daß die Chloride, so wie die ähnlichen zweizähligen Verbindungen, das Wasser zersetzen, sobald aus dieser Zersetzung zwei Verbindungen entstehen, die sich nicht mit einander verbinden. Wenn sich demnach zwei Säuren oder zwei Basen bilden, findet eine Wasserzersetzung statt. Entsteht dagegen eine Base und eine Säure, so scheint mir im Allgemeinen keine Wasserzersetzung einzutreten.

Uebrigens verwandeln sich die Chlorüre, welche das Wasser zersetzen, zuweilen in Producte, die, indem sie

*) Deshalb hielt Hr. D. früher das Brom für dieses Chlorjod (Ann. Bd. 84. S. 474.).

die Elemente des Wassers verdichten, die Zersetzung zu beschränken im Staude sind. Man kann demnach gemischte Lösungen erhalten, in denen ein Theil des Chlors unverändert, und ein anderer Theil in Sauer- und Wasserstoffsäure verwandelt enthalten ist.

Da wir ein Mittel haben, den Fall zu erkennen, wo das Wasser zersetzt wird und wo nicht, so wird es möglich eine Skale zu entwerfen, die diese Eigenschaft für die verschiedenen Chlorüren genau angiebt. Es braucht dazu nur ausgemittelt zu werden, welchen Dichtigkeitsgrad die Schwefelsäure haben müsse, damit die Zersetzung nicht mehr eintrete.

Ich beschäftige mich mit dieser Arbeit. Zur Vervollständigung derselben muß ich indess erst sorgfältig den Siedepunkt, den Säuregehalt und die Dichtigkeit der Schwefelsäure bei verschiedenen Verdünnungsgraden bestimmen.

XVI. *Die Lagerstätte der Diamanten. Untersuchung von Moritz von Engelhardt.*

(Eine für sich zu Riga erschienene Abhandlung, von der wir den geognostischen Theil ganz, den chemischen aber, der vom Hrn. Prof. Göbel bearbeitet ist, in seinen Hauptresultaten mitzutheilen uns erlauben. P.)

Man hatte den Ural und die Gebirge Brasiliens, ihres Goldreichthums wegen, bereits mit einander verglichen, als (1823) in ersterem Platin entdeckt, und dadurch die Vermuthung, auch Diamanten möchten sich im Ural finden, angeregt wurde. Dafs man besondere Nachsuchungen deshalb angestellt, bezweifele ich; denn dazu fehlten die leitenden Merkmale. Weder in Ostindien noch in Brasilien war die ursprüngliche Lagerstätte aufgefunden worden. Hr. v. Eschwege, der sich um die Geognosie des letztgenannten Landes Verdienste erwarb, sagt ausdrück-