

Sitzungsberichte

der

königl. bayerischen Akademie der Wissenschaften

zu München.

Jahrgang 1861. Band II.

München.

Druck von J. G. Weiss, Universitätsbuchdrucker.

1861.

—
In Commission bei G. Franz.

835-7

der einfachen Körper beruhen, so wissen wir auch nicht, ob die Anwesenheit von Sauerstoff im Stickgas, welches der Einwirkung der Electricität ausgesetzt ist, einen oder keinen Einfluss auf die Zuständlichkeit dieses Elementes ausübe. Bei dieser Lückenhaftigkeit unseres Wissens darf es daher wohl zu den Möglichkeiten gerechnet werden, dass unter dem zweifachen Einfluss der Electricität und des Sauerstoffes der passive Stickstoff in thätigen übergeführt werde und derselbe, so verändert, nur deshalb nicht im freien Zustande autrat, weil er sofort mit dem gleichzeitig thätig gewordenen Sauerstoff chemisch sich vergesellschaftete.

Der im Ammoniak enthaltene Stickstoff scheint in der That seinem allotropen Zustande nach von dem gewöhnlichen freien Stickstoff wesentlich verschieden zu sein, desshalb nämlich, weil jener, trotz seiner chemischen Gebundenheit, durch den freien ozonisirten Sauerstoff so leicht sich oxidiren lässt. Fänden wir nun Mittel, den Stickstoff aus seiner Verbindung mit Wasserstoff ohne allotrope Zustandsveränderung abzutrennen, so dürfte solcher Stickstoff zu dem ozonisirten Sauerstoff gleich dem im Ammoniak gebundenen N sich verhalten, wie ja auch in zahlreichen Fällen das gebundene Θ ähnlich dem freien zu wirken vermag.

„Beiträge zur nähern Kenntniss des Sauerstoffes
und der einfachen Salzbildner.“

I.

Ueber das Verhalten des Chlores, Bromes und Jodes zu dem wässrigen Ammoniak und den alkalischen Oxiden.

Allgemein wird angenommen, dass das Chlor dem wässrigen Ammoniak Wasserstoff entziehe und dadurch den Stickstoff aus dieser Verbindung frei mache unter Bildung von Chlorammonium. Nach meinen Beobachtungen finden jedoch hiebei noch einige Vorgänge statt, welche ich nirgends erwähnt finde.

Fügt man zu Chlorwasser so viel wässriges Ammoniak, dass das Gemisch das Curcumapapier merklich stark bräunt, so vermag es für sich allein doch noch die Indigolösung zu zerstören, den Jodkaliumkleister auf das Tiefste zu bläuen und im Ueberschuss angewendet wieder zu entfärben, die frische Guajaktinctur stark zu bläuen und überhaupt alle Wirkungen der alkalischen Hypochlorite hervorzubringen, wie sie auch, falls kein merklicher Ueberschuss von Ammoniak vorhanden ist, den Geruch und Geschmack dieser Salze zeigt. Sich selbst überlassen verliert die Flüssigkeit unter noch merklicher Entwicklung von Stickgas diese Eigenschaften, langsamer in der Kälte, rascher bei erhöhter Temperatur.

Diese Thatsachen allein schon machen es in hohem Grade wahrscheinlich, dass unter den erwähnten Umständen ein Hypochlorit entstehe; dazu kommt aber noch Folgendes. Wird das besagte frisch bereitete Gemisch mit Wasserstoffsuperoxid versetzt, so tritt sofort eine merklich starke Entbindung von Sauerstoffgas ein und hat nun die Flüssigkeit das Vermögen verloren, die Indigolösung zu zerstören, den Jodkaliumkleister zu bläuen u. s. w. Meinen frühern Versuchen gemäss werden alle Hypochlorite durch das Wasserstoffsuperoxid unter stürmischer Sauerstoffentwicklung zu Chlormetallen reducirt, wesshalb sie unter diesen Umständen auch augenblicklich ihre Bleichkraft u. s. w. einbüßen. Da sich nun unser Gemisch auch in dieser Beziehung wie Kalihypochlorit u. s. w. verhält, so ist nicht daran zu zweifeln, dass bei der Einwirkung des Chlores auch wässriges Ammoniak unterchlorichtsames Ammoniumoxid gebildet werde. Da zur Erzeugung der Säure dieses Salzes Sauerstoff nöthig ist, so muss derselbe nach den heutigen Vorstellungen der Chemiker aus dem Wasser stammen und deshalb angenommen werden, dass gleiche Aequivalente Chlores, Wassers und Ammoniakes in Chlorammonium und unterchlorichtsames Ammoniumoxid sich umsetzen. Dass ich mir den Vorgang anders deute, ist unnöthig zu sagen.

Es lässt sich nun fragen, wie es komme, dass ein anderer

Theil von Chlor und Ammoniak in Stickgas, Chlorammonium und Salzsäure umgesetzt werde. Hierauf ist zu antworten: Da die wässrige Lösung des direct dargestellten unterchlorichtsauen Ammoniumoxides freiwillig in Stickgas, Chlorammonium und freie Salzsäure zerfällt gemäss der Gleichung $3 \text{NH}_4 \text{O}, \text{ClO} = 2 \text{N} + \text{NH}_4 \text{Cl} + 2 \text{HCl} + 6 \text{HO}$ und die in Rede stehende Flüssigkeit sich eben so verhält, so wird hieraus höchst wahrscheinlich, dass die Entwicklung des Stickgases, welche beim Vermischen des Chlores mit wässrigem Ammoniak stattfindet, eine secundäre sei, d. h. dieser Stickstoff nicht unmittelbar durch das Chlor aus dem Ammoniak entbunden werde, sondern erst in Folge der Umsetzung des ursprünglich gebildeten unterchlorichtsauen Ammoniumoxides auftrete, welche Umsetzung um so rascher erfolgt, je höher die Temperatur der Flüssigkeit ist.

Dass sich bei der Einwirkung des Chlores auf das wässrige Ammoniak auch noch einiges Chlorit bildet, geht aus der That- sache hervor, dass das aus wässrigem Chlor und Ammoniak er- haltene Gemisch, so lange sich selbst überlassen, bis es sein Bleichvermögen u. s. w. eingebüsst hat, noch die Fähigkeit be- sitzt, die mit Salzsäure versetzte Indigolösung zu zerstören.

Fügt man zu Bromwasser so viel wässriges Ammoniak, dass das Gemisch deutlich alkalisch reagirt, so zeigt dasselbe alle die Eigenschaften der mit Chlor erhaltenen Flüssigkeit: Bleichver- mögen u. s. w. und ich will nicht unterlassen beizufügen, dass dieselben beim Vermischen mit Wasserstoffsuperoxid ebenfalls verloren gehen unter Entbindung von Sauerstoffgas. Hieraus erhellt, dass beim Zusammentreffen des Bromes mit wässrigem Ammoniak Vorgänge stattfinden, ganz analog denen, welche bei der Einwirkung des Chlores auf NH_3 Platz greifen.

Was das Verhalten des Jodwassers zum Ammoniak betrifft, so gleicht es durchaus demjenigen des Chlores oder Bromes. Bringt man zu Jodwasser so viel wässriges Ammoniak, dass die entfärbte Flüssigkeit das Curcumapapier deutlich bräunt, so be- sitzt dieses Gemisch im frischen Zustande die Fähigkeit, die Indigolösung zu zerstören, den Jodkaliumkleister auf das Tiefste —

ja sogar den reinen Kleister stark zu bläuen. Sich selbst überlassen verliert das Gemisch diese Eigenschaften und zwar bei höherer Temperatur rascher, als in der Kälte. Eben so zerstört das Wasserstoffsuperoxid dieses oxidirende Vermögen unter noch sichtlicher Entbindung von Sauerstoffbläschen. Vermag das Gemisch für sich allein weder den reinen — noch jodkaliumhaltigen Kleister mehr zu bläuen, so thut es diess noch bei Zusatz verdünnter Schwefelsäure, was die Anwesenheit von Jodammonium und Jodat anzeigt.

Auf die nähern, bei der Einwirkung des Jodwassers auf das wässrige Ammoniak stattfindenden Vorgänge werde ich zurückkommen, nachdem wir das Verhalten des Jodes zum gelösten Kali u. s. w. kennen gelernt haben und einstweilen sei hier nur so viel bemerkt, dass bei Anwendung einer möglichst concentrirten wässrigen Jodlösung auch kleine Mengen des sogenannten Jodstickstoffes gebildet werden.

Alle chemischen Lehrbücher besagen, dass gleiche Aequivalente Jodes und gelösten Kalis sofort in Jodkalium und Kalijodat sich umsetzen; die nachstehenden Angaben werden jedoch zeigen, dass bei der Einwirkung jener Substanzen aufeinander Vorgänge stattfinden, welche bis jetzt der Beachtung der Chemiker entgangen und, wie man sofort sehen wird, denen durchaus ähnlich sind, die bei der Reaction des Jodes auf das wässrige Ammoniak Platz greifen.

Tröpfelt man zu einer concentrirten wässrigen Jodlösung so viel gelösten Kalis, dass dieselbe nicht nur vollständig entfärbt erscheint, sondern auch noch deutlich alkalisch reagirt, also noch weiteres Jodwasser augenblicklich entfärben würde, so besitzt sie nichtsdestoweniger noch das Vermögen, für sich allein den reinen Kleister merklich stark und noch tiefer den Jodkaliumhaltigen zu bläuen, wie sie auch die Jodkaliumlösung zu bräunen, die Indigotinctur zu zerstören und überhaupt alle die Wirkungen des durch Ammoniak entfärbten Jodwassers nachzuahmen vermag. Je niedriger die Temperatur der besagten Flüssigkeit ist, um so langsamer bösst sie diese Eigenschaften ein, während

dieselben in der Siedhitze rasch verloren gehen. Führt man in concentrirte Kalilösung merklich weniger fein zertheiltes Jod ein, als davon zur Umsetzung beider Substanzen in Jodkalium und Jodat erforderlich ist, das Kali also noch so stark vorwaltet, dass die Lösung weitere Mengen Jodes, ohne sich zu bräunen, rasch aufnehmen würde, so wird sie anfänglich doch nicht ganz farblos, sondern gelb erscheinen und einen safranähnlichen Geruch zeigen. In diesem Zustande besitzt die Flüssigkeit in verstärktem Grade alle die Eigenschaften, welche dem mit Ammoniak oder Kali entfärbten Jodwasser zukommen: sie bläut für sich allein den reinen — noch stärker den jodkaliumhaltigen Stärkekleister, zerstört die Indigotinctur u. s. w. Sich selbst überlassen entfärbt sie sich unter Ausscheidung von Kalijodat und zwar um so langsamer, je niedriger die Temperatur, in der Siedhitze beinahe augenblicklich, wobei der Safrangeruch verschwindet, wie auch die oxidirenden Eigenschaften des frisch bereiteten Gemisches verloren gehen. Wird Letzterem eine gehörige Menge Wasserstoffsuperoxides zugefügt, so findet eine stürmische Entwicklung gewöhnlichen Sauerstoffgases statt unter augenblicklicher Entfärbung der Flüssigkeit, wie dieselbe auch sofort ihre Bleichkraft u. s. w. einbüsst. Sie verhält sich nun so, als ob sie längere Zeit sich selbst überlassen oder erhitzt worden wäre, mit dem einzigen aber wichtigen Unterschiede, dass die Flüssigkeit, alles Uebrige sonst gleich, weniger Kalijodat, aber mehr Jodkalium enthält, als das spontan oder durch Erhitzung veränderte Gemisch, auf welchen merkwürdigen Umstand wir später zurückkommen werden. Aus diesen Thatsachen erhellt, dass beim Zusammentreffen des Jodes mit gelöstem Kali ausser Jodmetall und Jodat noch eine andere und zwar kräftig oxidirende Jodverbindung entsteht. Für die Beantwortung der Frage, was diese Verbindung sei, scheint mir das Verhalten des Chlores zum gelösten Kali einen sichern Anhaltspunkt zu gewähren; denn man hat allen Grund anzunehmen, dass bei der Einwirkung beider Substanzen aufeinander erst Chlorkalium und Kalihypochlorit entsteht und letzteres Salz, je nach Um-

ständen rascher oder langsamer in Chlorkalium und Kalichlorat sich umsetze gemäss der Gleichung $3\text{KO}, \text{ClO} = 2\text{KCl} + \text{KO}, \text{ClO}_2$, was selbstverständlich zu dem Endergebniss führt, dass aus 6 Aeq. Chlores und 6 Aeq. Kali 5 Aeq. Chlorkaliums und ein Aeq. Kalichlorates gebildet werden.

Bei der sonstigen Aehnlichkeit des Jodes mit dem Chlore ist es daher nicht unwahrscheinlich, dass es, wie eine unterchlorichte so auch eine unterjodichte Säure, somit auch Hypojodite gebe und diesen Salzen, wie den entsprechenden Hypochloriten, ein ausgezeichnetes oxidirendes Vermögen zukomme, dass jene Salze aber, unter sonst gleichen Umständen, viel rascher in Jodmetalle und Jodate sich umsetzen, als die Hypochlorite in die entsprechenden Chlorverbindungen und eben in dieser raschern Umsetzung der Grund läge, wesshalb bis jetzt noch keine unterjodichtsauen Salze haben dargestellt werden können.

Gehen wir von dieser Annahme aus, so würde beim Zusammentreffen des Jodes mit gelöstem Kali, Natron u. s. w. erst Jodkalium und Kalihypoiodit u. s. w. sich bilden, letzteres Salz aber dem grössern Theile nach schon bei gewöhnlicher Temperatur rasch in Jodmetall und Jodat sich umsetzen. Von dem Hypoiodit würde die erwähnte gelbe Färbung, wie auch der eigenthümliche Geruch der in Rede stehenden Flüssigkeit herrühren und eben so wäre dem gleichen Salze auch das oxidirende Vermögen: Bleichkraft u. s. w. zuzuschreiben. Die in Kälte langsamer, in der Wärme rascher erfolgende Entfärbung der gleichen Flüssigkeit, wie auch der Verlust ihres Geruches, Bleichvermögens u. s. w. beruhete natürlich auf der Umsetzung des Hypochlorites in Jodmetall und Jodat, welche Salze bekanntlich farb- und geruchlos sind, wie sie auch für sich allein keine Bleichkraft u. s. w. besitzen.

Die Vermuthung, dass unter den erwähnten Umständen Kalihypoiodit gebildet werde, wird für mich durch das Verhalten des Wasserstoffsuperoxides zu dem frisch aus Jod und Kalilösung erhaltenen Gemisch zur Gewissheit erhoben. Wie bereits er-

wähnt, werden die Hypochlorite durch HO_2 unter Entbindung gewöhnlichen Sauerstoffgases augenblicklich zu Chlormetallen reducirt und da die mit Jod versetzte Kalilösung gerade so sich verhält, so ist kaum daran zu zweifeln, dass in ihr ein dem Kalihypochlorit entsprechendes Salz vorhanden sei, welches durch HO_2 zu Jodkalium reducirt wird, welche Annahme um so gegründeter erscheinen muss, als obigen Angaben gemäss in der mit HO_2 versetzten Salzlösung eine grössere Menge Jodkaliums, aber weniger Kalijodat angetroffen wird, als in einem sonst gleichen, aber nicht mit dem Superoxide behandelten Gemische. Ich will hier nicht unbemerkt lassen, dass nach meinen Versuchen das Wasserstoffsuperoxid gegen die gelösten Chlorate, Bromate vollkommen gleichgiltig sich verhält, d. h. auf diese sauerstoffreichen Salze nicht die geringste reducirende Wirkung hervorbringt.

Schon Balard hat gefunden, dass ähnlich dem Chlor auch das Brom mit gelösten Alkalien Bleichflüssigkeiten erzeugt und vermuthete desshalb, dass es unterbromichtsaurer Salze gebe. Meine Versuche zeigen, dass besagte Flüssigkeiten beim Vermischen mit Wasserstoffsuperoxid sofort ihre Bleichkraft u. s. w. verlieren unter stürmischer Entbindung gewöhnlichen Sauerstoffgases, welche Thatsache durchaus zu Gunsten der Balard'schen Annahme spricht. Kaum ist nöthig hier zu bemerken, dass auch unter diesen Umständen mehr Bromkalium oder weniger Kalibromat entsteht, als in einer sonst gleichen mit Brom behandelten, aber nicht mit Wasserstoffsuperoxid versetzten Kalilösung.

Einige der oben erwähnten Eigenschaften der frisch mit Jod versetzten Kalilösung sind allerdings höchst sonderbar, zu welchen vor allen diejenige gehört, für sich allein schon den reinen Kleister zu bläuen. Nach den Annahmen der Chemiker kann neben freiem gelösten Kali u. s. w. kein freies Jod bestehen und in der That vermag obigen Angaben zufolge unsere stark alkalisch reagierende Flüssigkeit noch weiteres Jod rasch aufzunehmen, z. B. tief gelbbraunes Jodwasser augenblicklich zu entfärben. Nichtsdestoweniger besitzt sie aber im frischen

Zustande das Vermögen, den reinen Stärkekleister zu bläuen. Woher soll nun das zu dieser Färbung nöthige freie Jod kommen? Eben so schwierig scheint mir die Erklärung der Thatsache zu sein, dass die frisch bereitete alkalische Flüssigkeit gelöstes Jodkalium bräunt und desshalb den mit diesem Salze versetzten Kleister noch tiefer als den reinen bläut. Diese Bräunung der Jodkaliumlösung oder die tiefere Bläuung des Jodkaliumkleisters müsste doch, sollte man meinen, von einer Jodausscheidung herrühren. Wie kann aber Jod neben freiem gelösten Kali ausgeschieden und wodurch soll diese Abtrennung bewerkstelligt werden? Dazu kommt noch, dass man annehmen muss, es sei in der alkalischen Flüssigkeit schon Jodkalium enthalten, wesshalb sich fragen lässt, wie es komme, dass das von aussen zugeführte Jodmetall eher, als das gleiche bereits in der Flüssigkeit vorhandene Salz zersetzt werde.

Diese Fragen vermag ich für jetzt noch nicht zu beantworten, es dürften jedoch die Thatsachen, von welchen in dem folgenden Abschnitte die Rede sein wird, zur Lösung dieses chemischen Räthsels Einiges beitragen. So viel ist jedenfalls jetzt schon sicher, dass das bei der Einwirkung des Jodes auf Kalilösung entstehende und so kräftig oxidirende Salz (Kalihypo-jodit) bei den erwähnten so paradox erscheinenden Reactionen die Hauptrolle spielt. Kommen wir nun auf das Verhalten des Jodes zum wässrigen Ammoniak zurück, das, wie wir gesehen haben, demjenigen des gleichen Stoffes zum gelösten Kali durchaus gleicht. Wenn es nun unserer Annahme gemäss ein Kalihypo-jodit gibt, so besteht sicherlich auch ein ihm entsprechendes Ammoniaksalz, welches in Jodammonium und ein Jodat sich umzusetzen vermag, in Folge dessen es sein Bleichvermögen u. s. w. einbüsst. Wie bereits erwähnt, wirkt auf das frisch aus Jodwasser und Ammoniak bereitete Gemisch zugefügtes Wasserstoffsuperoxid augenblicklich desoxidirend ein unter noch sichtlicher Entwicklung von Sauerstoffgas. Um diese Reaction augenfälliger zu machen, füge man zu etwas verdünnter, durch Jod tiefgefärbter Jodkaliumlösung so viel

wässriges Ammoniak, dass sie nach Letzterem deutlich riecht, unter welchen Umständen Jodstickstoff gebildet und ausgeschieden wird. Die von dieser Verbindung abfiltrirte gelb gefärbte Flüssigkeit zeigt ein starkes Bleichvermögen, wie überhaupt alle die Eigenschaften des mit Ammoniak entfärbten Jodwassers in einem ausgezeichneten Grade und wird dieselbe mit Wasserstoffsuperoxid vermischt, so tritt sofort eine stürmische Entwicklung von Sauerstoffgas ein und geht die Bleichkraft u. s. w. der Flüssigkeit verloren. Die hierdurch farblos gewordene Flüssigkeit, für sich allein gegen den reinen Kleister unwirksam, bläut denselben bei Zusatz verdünnter Schwefelsäure, was deutlich genug die Anwesenheit eines Jodates bezeugt.

Die Aehnlichkeit des Verhaltens des Jodes zum Ammoniak und Kali ist somit auch in dieser Beziehung so vollständig, dass an dem Bestehen eines unterjodichtsauren Ammoniumoxides kaum gezweifelt werden kann. Es wird aber wohl überhaupt angenommen werden dürfen, dass beim Zusammentreffen des Chlores, Bromes und Jodes mit irgend einem gelösten Alkali Chlormetalle u. s. w. und Hypochlorite u. s. w. entstehen und die Chlorate u. s. w. erst aus der Umsetzung der Hypochlorite u. s. w. entspringen, jene Salze also immer secundäre Bildungen sind.

Schliesslich will ich noch bemerken, dass nach meiner Vermuthung die Entstehung des Jodstickstoffes mit der Bildung des unterjodichtsauren Ammoniumoxides zusammenhängt, in der Weise nämlich, dass jene fulminirende Materie aus einer Umsetzung des letztgenannten Salzes hervorgeht. Nimmt man an, der sogenannte Jodstickstoff sei $\text{HJ}_3 + \text{NH}_3$, so würden $3 \text{NH}_4\text{O}, \text{JO}$ in NJ_3 , $\text{NH}_3 + \text{NH}_3 + 6 \text{HO}$ sich umsetzen. Da sich aber bei der Einwirkung des Jodes auf wässriges Ammoniak immer auch Jodat bildet und wir dieses Salz ebenfalls als aus Hypojodit entstanden betrachten, so müssen wir annehmen, dass letzteres eine gedoppelte Umsetzung erleide, die eben erwähnte und diejenige, bei welcher aus $3 \text{NH}_4\text{O}, \text{JO}$ ein Aeq. $\text{NH}_4\text{O}, \text{JO}_2$ und zwei Aeq. NH_4J entständen. Den Grund, warum sich das

unterjodichtsaurer Salz in dieser zweifachen Weise umgesetzt, wüsste ich freilich nicht anzugeben; indessen gibt es in der Chemie eine Menge Umsetzungsfälle ähnlicher Art, worüber man auch keine Erklärung zu geben vermag.

II.

Ueber das Vermögen des Jodkaliums, freies Jod gegen die Einwirkung freien Kalis zu schützen.

Man sollte glauben, dass gleiche Mengen in Wasser gelösten Jodes auch gleiche Mengen Kali's zur Bindung oder Entfärbung erforderten, ob die Jodlösung rein, ob mit Stärkekleister oder Jodkalium versetzt sei; nachstehende Angaben werden jedoch zeigen, dass die Sache anders sich verhalte. Vor der Beschreibung meiner dessfallsigen Versuche will ich bemerken, dass die dabei angewendete Jodlösung mit Jod gesättigtes Wasser war, der Kleister 1% Stärke und die Kalilösung 10% KO enthielt.

Ein Tropfen dieser Kalilösung zu zehn Grammen des gelbbraunen Jodwassers gefügt, entfärbt diese Flüssigkeit nicht nur vollständig, sondern macht sie auch alkalisch reagirend. Zehn Gramme der Jodlösung mit der gleichen Menge Kleisters versetzt, liefert ein bis zur Undurchsichtigkeit tief gebläuetes Gemisch, welches zu seiner vollständigen Entfärbung vier Tropfen unserer Kalilösung erheischt. Ein Gemisch von zehn Grammen Jodwassers und eben so viel Kleister, dem ein Decigramm Jodkaliums beigelegt worden, bedarf zu seiner Entbläuung 40 Tropfen Kalilösung; das gleiche Gemisch mit einem halben Gramm Jodkaliums 80-, mit einem Gramm dieses Salzes versetzt 130- und das hievon zwei Gramme enthaltende Gemisch nicht weniger als 160 Tropfen der besagten Kalilösung, um vollständig entfärbt zu werden.

Diese Thatsachen zeigen, dass schon der Kleister, noch mehr aber das Jodkalium einen Einfluss auf das Verhalten des

Jodes gegen freies Kali ausübt, welcher darin besteht, dass das Jod innerhalb gewisser Grenzen gegen die Einwirkung des Alkali's geschützt wird.

Eine andere Reihe nicht minder auffallender Thatsachen, die aber offenbar mit den eben erwähnten zusammenhängen, ist folgende: Ein aus zehn Grammen Jodwassers und eben so viel Kleister bestehendes Gemisch, welches durch vier Tropfen Kalilösung vollständig entfärbt worden, bläut sich beim Zufügen von Jodkalium wieder auf das Tiefste und entfärbt man nun das Gemisch abermals mittelst unserer Kalilösung, so ist hievon um so mehr nothwendig, je grösser die Menge des zugefügten Jodsalzes. Hat man in das Gemisch z. B. ein Decigramm Jodkaliums eingeführt, so sind zur vollständigen Wiederentbindung 40 Tropfen Kalilösung, bei einem Salzgehalt von einem halben Gramm 80-, bei einem Gehalte von einem Gramm 130- und bei einem von zwei Grammen 160 Tropfen erforderlich. Entsprechende Ergebnisse werden erhalten, wenn man erst zehn Gramme Jodwassers durch einen Tropfen Kalilösung entfärbt, ihnen verschiedene Mengen Jodkaliums zufügt und sie dann mit zehn Grammen unsers verdünnten Kleisters vermischt. Je grösser die Menge des in dem Gemisch enthaltenen Jodsalzes, um so mehr Kalilösung wird auch zur vollständigen Entbläuung erfordert. Noch will ich hier der bemerkenswerthen Thatsache erwähnen, dass Jodwasser, mit so viel Kalilösung versetzt, dass dasselbe für sich allein den ihm beigefügten Jodkaliumkleister nicht mehr zu bläuen vermag, diess noch thut, sobald man in dieses Gemisch Kohlensäure einführt (z. B. durch Einblasen ausgeathmeter Luft) oder dasselbe mit kohlensäurehaltigem Wasser vermengt. Da das mittelst Kalilösung entfärbte Jodwasser, nachdem es längere Zeit gestanden oder erhitzt worden, diese Reaction nicht mehr hervorbringt, so erhellt hieraus, dass das in der besagten Flüssigkeit enthaltene Kalijodat keinen Theil an der erwähnten Bläuung hat.

Nachstehende Angaben stehen mit dem besprochenen Gegenstand ebenfalls im Zusammenhange. Da bekanntlich die

Hypochlorite freies Jod so leicht zu Jodsäure oxidiren, so sollte man vermuthen, dass die genannten Salze aus den alkalischen Jodmetallen kein Jod ausscheiden, sondern dieselben sofort in Jodate verwandeln würden. Nun lehrt aber die Erfahrung, dass beim Eintröpfeln irgend eines gelösten Hypochlorites in Jodkaliumlösung diese sich bräunt oder bei Anwesenheit von Kleister gebläut wird, um jedoch bei weiterem Zufügen von Hypochloritlösung sich wieder zu entfärben. Ob die besagte Reaction überhaupt und in welchem Grade sie stattfindet, hängt gänzlich von dem Verhältniss ab, in welchem bei dem Versuche die Mengen der aufeinander wirkenden Salze angewendet werden, so dass nur bei vorwaltendem Jodkalium freies Jod zum Vorschein kommt oder der Kleister gebläut wird. Selbstverständlich kann unter den erwähnten Umständen die Ausscheidung von Jod nicht stattfinden, ohne dass gleichzeitig Kali gebildet würde.

Noch auffallender ist die Thatsache, dass selbst kalihaltige Jodkaliumlösung durch Hypochlorit noch gebräunt oder bei Anwesenheit von Kleister gebläut wird, was offenbar mit dem vorhin erwähnten Umstande zusammenhängt, dass bei Anwesenheit von Jodkalium freies Jod und Kali nebeneinander bestehen können. Kaum ist nöthig zu bemerken, dass die Hypobromite wie die unterchlorichtsauen Salze sich verhalten und was nun die Hypojodite betrifft, so könnte es wohl sein, ja ich halte diess für wahrscheinlich, dass sie bei Anwesenheit einer merklichen Menge Jodkaliums einen Theil dieses Salzes zersetzen unter Ausscheidung von Jod und Bildung von Kali, indem sie selbst zu Jodmetallen reducirt werden, eine Annahme, die allerdings sonderbar genug ist.

Was nun den Schutz betrifft, welchen den erwähnten Versuchen gemäss das Jodkalium dem Jod gegen das Kali zu gewähren scheint, so könnte derselbe möglicher Weise darauf beruhen, dass das Jod mit dem genannten Salz eine Art von chemischer Verbindung einginget, in welchem Zustand es zwar noch den Stärkekleister zu bläuen vermöchte, aber nicht

mehr so leicht als das völlig freie Jod auf das Kali einwirkte.

Ich will jedoch offen gestehen, dass mir die besagten Reactionen noch so räthselhaft erscheinen, dass ich nicht wage, über deren nächste Ursache jetzt schon eine bestimmte Meinung abzugeben. Jedenfalls beruhen sie auf Vorgängen, welche der Kenntniss der Chemiker bis jetzt entgangen sind, wesshalb es am Orte ist, auf diese sonderbaren Thatsachen aufmerksam zu machen, um so eher, als sie auf einen so wichtigen Körper, wie das Jod ist, sich beziehen und namentlich auch alle Beachtung des Analytikers verdienen. Kaum brauche ich noch beizufügen, dass die Ausscheidung von Jod aus Jodkalium u. s. w. oder die Bläuung des Jodkaliumkleisters, durch ozonisirten Sauerstoff bewerkstelliget, mit den oben erwähnten Thatsachen auf das Engste zusammenhängt, welche Reaction bei der Annahme auffallen musste, dass Jod und Kali als solche nicht neben einander zu bestehen vermöchten. Wirken kleine Mengen Ozones auf verhältnissmässig grosse Quantitäten Jodkaliums ein, wie diess in der Wirklichkeit gewöhnlich der Fall ist, so kann allerdings Jod frei und zu gleicher Zeit Kali gebildet werden; bei hinreichend langer Einwirkung des Ozones auf Jodkalium entsteht jedoch Kalijodat, wie auch dieses Salz durch Hypochlorite u. s. w. erzeugt werden kann.

III.

Ueber das Verhalten der Superoxide des Wasserstoffes und Bariums zum Jod und Jodstickstoff.

Von der Vorstellung der ältern Chemiker geleitet, nach welcher die sogenannten einfachen Salzbildner sauerstoffhaltige Körper sind, wie auch von der Annahme ausgehend, dass es zwei entgegengesetzt thätige und desshalb gegenseitig sich aufhebende Zustände des freien und gebundenen Sauerstoffes gebe und endlich unter der Voraussetzung, dass das Jod eine

Θ -, die Superoxide des Wasserstoffes und Bariums Θ - haltige Verbindungen seien, habe ich mit diesen Substanzen eine Reihe von Versuchen angestellt, deren Ergebnisse im Nachstehenden mitgetheilt sind. Meines Wissens nimmt man an, dass Jod und Wasserstoffsuperoxid gleichgiltig zu einander sich verhalten; dem ist aber nicht so, wie aus folgenden Angaben erhellen wird.

Wässrige Jodlösung mit einer gehörigen Menge Wasserstoffsuperoxides vermischt, entfärbt sich sofort auf das Vollständigste und concentrirt man dieses Gemisch durch Abdampfen, so röthet es deutlich das Lakmuspapier, fällt aus einer Lösung des salpetersauren Quecksilberoxidules das Jodür dieses Metalles noch in erkennbarer Menge und vermag für sich allein den Stärkekleister nicht mehr zu bläuen, diess aber wohl unter Mit-hilfe von Chlorwasser u. s. w. zu thun.

Uebergiesst man fein zertheiltes Jod mit Wasserstoffsuperoxid, so treten an jenem Körper zwar sehr kleine, aber doch noch bemerkbare Gasbläschen auf und färbt sich die Flüssigkeit allmählich gelbbraun, welche durch Erhitzen entfärbt, ebenfalls alle Reactionen der Jodwasserstoffsäure in noch unzweifelhafter Weise hervorbringt. Die unter den erwähnten Umständen stattfindende Bildung dieser Säure muss schon desshalb auffallend erscheinen, weil bekanntlich HJ und HO_2 unter Jodausscheidung sich zersetzen.

Meinen Erfahrungen gemäss findet diese Reaction jedoch nicht mehr statt, falls beide Verbindungen sehr stark mit Wasser verdünnt sind, welcher Umstand es möglich macht, dass wenigstens kleine Mengen Jodwasserstoffes neben Wasserstoffsuperoxid unter geeigneten Umständen sich bilden. Da das Jod bei gewöhnlicher Temperatur gegen HO gleichgiltig sich verhält, so muss man nach den heutigen Lehren der Chemie annehmen, dass in den erwähnten Fällen die Jodwasserstoffsäure auf Kosten des H von HO_2 gebildet werde. Warum aber dieser Verbindung eher als dem Wasser durch das Jod Wasserstoff entzogen werden soll, dürfte der herrschenden Theorie zu er-

klären etwas schwer fallen; ich wenigstens wüsste hiefür keinen triftigen Grund anzugeben.

Noch viel auffallender ist das Verhalten des Jodes zu HO_2 bei Anwesenheit einer alkalischen Substanz. Führt man in kali-, natron- oder ammoniakhaltiges Wasserstoffsuperoxid fein zertheiltes Jod ein, so erfolgt augenblicklich eine stürmische Entwicklung gewöhnlichen Sauerstoffgases und wird auch sofort eine durchaus farb- und geruchlose Flüssigkeit erhalten, welche nicht die geringste Bleichkraft besitzt, d. h. keine Spur des von mir angenommenen Hypojodites enthält und daher für sich allein weder den reinen — noch jodkaliumhaltigen Kleister zu bläuen vermag, Reactionen, welche frühern Angaben gemäss (man sehe die voranstehenden Mittheilungen) die mit Jod versetzte wässrige Kalilösung u. s. w. in so auffälliger Weise hervorbringt. Selbstverständlich zeigt das in wässrigem Jodkalium oder Weingeist gelöste Jod ein gleiches Verhalten gegen das kalihaltige Wasserstoffsuperoxid: stürmische Entbindung gewöhnlichen Sauerstoffgases u. s. w.

Es fragt sich nun, ob unter diesen Umständen ausser dem Jodkalium auch Kalijodat entstehe. Wie man leicht einsieht, ist es eine einfache Folge der Hypothese, welche an der Spitze dieser Mittheilung steht, dass bei der Einwirkung des Jodes auf Kali u. s. w. keine Jodsäure, d. h. kein Jodat gebildet werde, falls überall da, wo jene Materien im gelösten Zustande zusammentreffen, hinreichende Mengen von Wasserstoffsuperoxid vorhanden sind. Ob nun gleich aus leicht ersichtlichen Gründen die strenge Erfüllung dieser Bedingung kaum möglich ist, so kann ihr doch annähernd dadurch genügt werden, dass man verhältnissmässig kleine Mengen gelösten Jodes zu viel kalihaltigen Wasserstoffsuperoxid bringt. Werden z. B. fünf Gramme einer wässrigen Lösung von 2% Jod- und 4% Jodkaliumgehalt tropfenweise mit dreissig Grammen kalihaltigen Wasserstoffsuperoxides vermischt, so wird unter Sauerstoffentbindung eine farblose Flüssigkeit erhalten, welche, nachdem sie erst (zum Behufe der Zersetzung des etwa noch vorhandenen HO_2) einige

Minuten lang aufgekocht und dann abgekühlt worden, mit einigem Kleister versetzt, bei Zusatz verdünnter Schwefelsäure nur eine schwach violette Färbung annimmt und bei Abwesenheit von Stärke farblos erscheint. Dass durch Chlorwasser u. s. w. aus der gleichen Flüssigkeit reichlichst Jod ausgeschieden wird, bedarf kaum der ausdrücklichen Erwähnung. Aus diesen Angaben geht hervor, dass unter den erwähnten Umständen kaum eine Spur von Jodat, sondern nur Jodkalium entsteht und erhellt somit, dass die An- oder Abwesenheit des Wasserstoffsuperoxides auf den Erfolg der Einwirkung des Jodes auf Kali, Natron u. s. w. einen massgebenden Einfluss ausübt. Man könnte vielleicht geneigt sein, diese Thatsache durch die Annahme zu erklären, dass im ersten Augenblick der Reaction des Jodes auf das Kali Jodkalium und Kalihypoiodit entstehe, und letzteres Salz durch das vorhandene Wasserstoffsuperoxid sofort zu Jodmetall reducirt werde. Mich will jedoch bedünken, dass diess ein wenig wahrscheinlicher Vorgang sei; denn warum sollte der zur Bildung der unterjodichten Säure erforderliche Sauerstoff, woher derselbe auch immer kommen möchte, erst zu Jod treten, um sofort von diesem Stoffe durch HO_2 wieder abgetrennt und entbunden zu werden. Da obigen Angaben zufolge die Hypoiodite gleich den unterchlorichtsauren Salzen durch das Wasserstoffsuperoxid augenblicklich zersetzt werden, so scheint es mir eine chemische Unmöglichkeit zu sein, dass ein unterjodichtsaures Salz neben HO_2 entstehe. Ist aber die Annahme der Bildung eines solchen Salzes unter diesen Umständen unzulässig, so kann die heutige Theorie nicht umhin, das Kali u. s. w. durch das Wasserstoffsuperoxid reducirt werden und dessen Metall mit Jod sich verbinden zu lassen, eine Annahme, deren Richtigkeit ich mir zu bezweifeln erlaube. Betrachtet man dagegen mit den ältern Chemikern das Jod als eine sauerstoffhaltige Verbindung und nimmt man an, dass ein Theil ihres Sauerstoffgehaltes im negativ-activen Zustande sich befinde, so erklärt sich der Vorgang einfach so: durch das $\oplus$ des Wasserstoffsuperoxides wird das $\ominus$ dem Jod entzogen, in-

dem beide Sauerstoffmodifikationen zu O sich ausgleichend aus ihren respectiven Verbindungen sich lostrennen. Das Jod selbst wird dadurch zu einem sauren Oxide reducirt, welches mit dem vorhandenen Kali u. s. w. sich verbindend dasjenige bildet, was die heutige Theorie für Jodkalium u. s. w. ansieht und dem salzsauren Kali u. s. w. entspricht. Die gegenseitige Desoxidation des Wasserstoffsuperoxides und Jodes wird durch die Anwesenheit kräftig basischer Oxide aus ähnlichen Gründen begünstiget, wesshalb z. B. die Superoxide des Wasserstoffes und Manganes bei Gegenwart kräftiger Säuren: SO_3 , NO_3 u. s. w. einander so lebhaft zersetzen. In dem einen Falle wird durch den Verlust von Θ ein saures-, im andern ein basisches Oxid erzeugt, wesshalb im ersten Falle die Anwesenheit stark basischer Oxide und im zweiten Falle diejenige kräftiger Säuren den Vorgang gegenseitiger Desoxidation so wesentlich beschleuniget. Mag es sich aber mit der Richtigkeit dieser Annahmen verhalten, wie da will, so viel ist gewiss, dass sie zur Ermittlung von Thatsachen geführt haben, welche unabhängig von ihrem hypothetischen Ursprunge für die theoretische Chemie nicht ohne Bedeutung sind und zu deren Auffindung die heutigen Vorstellungen über die Natur des Jodes kaum Anlass gegeben haben dürften.

Noch habe ich eine Thatsache zu erwähnen, welche sich auf das Verhalten des sogenannten Jodstickstoffes zum Wasserstoffsuperoxid bezieht und interessant genug ist, um hier mitgetheilt zu werden. Setzt man die wohl mit Wasser ausgewaschene fulminirende Substanz mit wässrigem HO_2 in Berührung, so tritt augenblicklich eine stürmische Gasentbindung ein, verschwindet bei genugsam vorhandenem Wasserstoffsuperoxid rasch der Jodstickstoff und wird eine braungelbe Flüssigkeit erhalten, welche den Stärkekleister auf das Tiefste bläut und durch Erhitzung entfärbt wird, das Lakmuspapier röthet, aus gelöstem salpetersauren Quecksilberoxidul das Jodür dieses Metalles fällt, beim Zufügen von Chlorwasser sich bräunt oder bei Anwesenheit von Kleister auf das Tiefste gebläuet wird, mit Letzterem

vermischt bei Zusatz verdünnter Schwefelsäure nur äusserst schwach violett sich färbt und mit kaustischem Kali zusammengebracht, Ammoniak entbindet.

Das bei dem erwähnten Vorgang entbundene völlig geruchlose Gas entzündet sofort einen glimmenden Spahn und wird von kalihaltiger Pyrogallussäurelösung rasch verschluckt unter Zurücklassung eines kleinen Restes von Luft, in welcher ein brennendes Hölzchen augenblicklich erlischt.

Aus diesen Thatsachen erhellt, dass das bei der Einwirkung des Wasserstoffsuperoxides auf den Jodstickstoff sich entbindende Gas dem grössten Theile nach gewöhnlicher Sauerstoff ist, gemengt mit kleinen Mengen einer Luftart, welche sich wie Stickgas verhält und ergibt sich des Fernern, dass Jodwasserstoffsäure nebst Jodammonium und einer Spur von Jodsäure gebildet, wie auch Jod frei wird, welches in der Flüssigkeit sich löst.

Von der Annahme ausgehend, dass der sogenannte Jodstickstoff eine Verbindung von eigentlichem Jodstickstoff mit Ammoniak sei, wird das Verhalten dieser fulminirenden Substanz zum Wasserstoff leicht erklärlich. Es ist oben erwähnt worden, dass beim Zusammenbringen ammoniakhaltigen Wasserstoffsuperoxides mit Jod eine stürmische Entwicklung von Sauerstoffgas stattfindet unter Bildung von Jodammonium und HO_2 für sich allein schon mit Jod kleine Mengen von Jodwasserstoff erzeuge. Man darf sich deshalb nicht wundern, dass das Wasserstoffsuperoxid auf den NH_3 -haltigen Jodstickstoff kräftiger als auf das reine Jod einwirkt, wie es sich ebenfalls leicht begreifen lässt, dass unter diesen Umständen Jodammonium nebst einiger Jodwasserstoffsäure sich bildet und Sauerstoff, Stickgas und Jod frei werden. Wie mir scheint, könnte das Verhalten des Wasserstoffsuperoxides zum Jodstickstoff zu einer eben so genauen als gefahrlosen Analyse dieser so leicht zersetzbaren Verbindung benützt werden.

Da das Superoxid des Bariums wie dasjenige des Wasserstoffes für mich ein Antozonid $= \text{Ba O} + \oplus$ ist, so erwartete

ich, dass es sich gegen Jod, das ich für ein Ozonid halte, wie $\text{HO} + \text{O}$ verhalte, d. h. beide Verbindungen in Jodbarium und frei werdenden gewöhnlichen Sauerstoff sich umsetzen werden, welche Vermuthung sich auch als gegründet erwies, wobei ich noch bemerken will, dass zur Anstellung meiner Versuche möglichst barytfreies Bariumsuperoxidhydrat angewendet wurde.

Führt man fein zertheiltes Jod in solches Superoxid ein, das in destillirtem Wasser aufgeschwemmt ist, so erfolgt unverweilt eine lebhafte Entbindung gewöhnlichen Sauerstoffgases, verschwindet das Jod und wird eine farblose Flüssigkeit erhalten, welche, mit reinster verdünnter Salpetersäure versetzt, entweder gar nicht oder nur schwach sich bräunt und sich anderweitig wie gelöstes Jodbarium verhält. Bei sorgfältiger Führung der Operation gelingt es, dieses Salz so völlig frei von Jodat zu erhalten, dass die angesäuerte Lösung selbst den Stärkekleister nicht einmal violett färbt.

Anstatt des festen Jodes wendet man besser diesen Körper in Weingeist gelöst an, indem diese Flüssigkeit tropfenweise zu dem in destillirtem Wasser aufgeschwemmten Bariumsuperoxid unter fortwährendem Schütteln gefügt wird. Auch kann man sich einer möglichst concentrirten wässrigen Jodlösung bedienen, in welchem Falle man sicher ist, eine Flüssigkeit zu erhalten, in der sich keine Spur von Jodat findet und nur Jodbarium vorhanden ist. Während, wie ich glaube, nach meiner Annahme die besagte Umsetzung des Jodes und Bariumsuperoxides in sogenanntes Jodbarium und gewöhnlichen Sauerstoff einfach sich erklärt, sehe ich nicht recht ein, wie dieser Vorgang gemäss der heutigen Theorie zu deuten ist. Es lässt sich nämlich fragen, wie es komme, dass das Jod die zwei im Bariumsuperoxid enthaltenen Sauerstoffäquivalente austreibe, um sich mit Ba zu verbinden und warum nicht eher, was scheinbar doch so leicht geschehen könnte, 3 Aeq. J und 3 Aeq. BaO_2 in 2 Aeq. BJ und ein Aeq. BaO , JO_2 sich umsetzen. Und warum, kann man weiter fragen, vermag das Jod von BaO nicht wie von BaO_2 den Sauerstoff abzutrennen, um ebenfalls nur Jodbarium zu

bilden; denn man sollte doch glauben, dass durch dieselbe Menge Jodes ein Aequivalent Sauerstoffes wenigstens eben so leicht als die doppelte Menge dieses Elementes aus seiner Verbindung mit Barium abgeschieden werden könne.

Ich meinstheiles bin der Ansicht, dass sowohl die erwähnten, als auch noch viele andere auf den Sauerstoff sich beziehenden Vorgänge so lange räthselhaft bleiben müssen, als man die verschiedenen Zustände dieses Körpers in chemischen Verbindungen unbeachtet lässt. Man sollte übrigens meinen, es läge jetzt schon ein gehörig grosses Material von Thatsachen vor, um jeden Unbefangenen von der Richtigkeit dieser Ansicht zu überzeugen.

Zum Schlusse noch eine Bemerkung. Die Aehnlichkeit des Chlores und Bromes mit dem Jode liess zum voraus vermuthen, dass wie Letzteres, so auch jene beiden Körper zu den Superoxyden des Wasserstoffes und Bariums sich verhalten würden und mir vorbehaltend, später diesen Gegenstand einlässlicher zu behandeln, will ich mich einstweilen auf die Angabe beschränken, dass die Ergebnisse meiner darüber angestellten Versuche diese Vermuthung bestätigt haben.

IV.

Ueber das Verhalten des Jodes zum Wasser und zum Stärkekleister bei höherer Temperatur.

Wie geneigt auch das Jod ist, einer Anzahl von Wasserstoffverbindungen ihr H zu entziehen, so wirkt dasselbe für sich allein im Dunkeln und bei gewöhnlicher Temperatur durchaus nicht zersetzend auf das Wasser ein; anders verhält es sich aber schon bei der Siedhitze dieser Flüssigkeit. Lässt man wässrige Jodlösung, in enge Glasröhren eingeschlossen, Stunden lang in siedendem Wasser verweilen, so wird sie farblos und hat die Fähigkeit verloren, den Stärkekleister zu bläuen, reagirt schwach sauer und fällt aus gelöstem salpetersauren Quecksilber-

oxidul noch erkennbare Mengen gelbgrünen Quecksilberjodüres. Den Stärkekleister bläut sie stark beim Zufügen von Chlorwasser, aber auch beim Vermischen mit verdünnter Schwefelsäure.

Die Thatsache, dass die durch Erhitzung entfärbte wässrige Jodlösung für sich allein den Stärkekleister nicht mehr bläut, diess aber bei Anwesenheit verdünnter Schwefelsäure thut, beweist, dass in der Flüssigkeit kein freies Jod, wohl aber eine Materie enthalten ist, welche unter den erwähnten Umständen jenen Körper auszuschcheiden vermag. Jod und Wasser können aber keine andern Verbindungen bilden, als Jodwasserstoffsäure und Jodsäure. Wie sollen aber diese sauren Verbindungen sich erzeugen, da dieselben bekanntlich so leicht in Jod und Wasser sich umsetzen? Nach meinen Erfahrungen thun sie diess nur, wenn ihre wässrigen Lösungen gehörig concentrirt zusammen gebracht werden, nicht aber bei sehr starker Verdünnung, in welchem Zustande sie nicht im Mindesten zersetzend aufeinander einwirken und desshalb auch nicht den Kleister zu bläuen vermögen. Ein solches verdünntes Gemisch beider Säuren thut diess jedoch augenblicklich beim Zufügen selbst stark verdünnter Schwefelsäure, Salzsäure u. s. w.; eine Thatsache, wofür ich keinen Grund anzugeben weiss. Da sich nun ein solches absichtlich bereitetes Säuregemisch genau so verhält, wie das durch längere Erhitzung entfärbte Jodwasser, so ist nicht daran zu zweifeln, dass letzteres jene beiden Säuren auch enthalte und somit schon bei 100° das Jod die Bestandtheile des Wassers aufnimmt. Die Mengen dieser Säuren, welche auf die angegebene Weise entstehen, sind selbstverständlich sehr klein; denn ihre Bildung muss aufhören, sobald das Wasser das Maximum des Gehaltes an denselben erreicht hat, bei welchem sie noch unzersetzt neben einander bestehen können und dieses Maximum ist ein sehr kleines.

Schon lange gilt es als zweifellose Thatsache, dass die wässrige Jodstärke durch Erhitzung farblos werde, um bei der Abkühlung sich wieder zu bläuen; Herr Baudrimont suchte

jedoch der Pariser Akademie unlängst zu zeigen, dass dem nicht so sei und die besagte Entfärbung von der durch die Wärme bewerkstelligten Verflüchtigung des Jodes herrühre. Nachstehende Angaben werden zur Genüge beweisen, dass der französische Chemiker sich geirrt habe und die bisherige Annahme vollkommen begründet sei.

Beim Vermischen gleicher Raumtheile gelbbraunen Jodwassers und verdünnten Stärkekleisters, jede dieser Flüssigkeiten vorher auf 100° erwärmt, tritt durchaus keine Bläuung ein und erscheint das Gemisch bräunlich, so lange dasselbe nicht abgekühlt wird. Giesst man es in ein ebenfalls auf 100° erhitztes Becherglas, so behält dasselbe natürlich seine bräunliche Färbung bei, während es in ein grösseres kaltes Gefäss gebracht, augenblicklich auf das Tiefste sich bläut. Erhitzt man umgekehrt ein kaltes und somit tiefblaues Gemisch von Jodwasser und Kleister, so wird dasselbe bei einer dem Siedpunkte des Wassers nahen Temperatur entbläut und zeigt nun durch seine ganze Masse hindurch eine bräunliche Färbung, welche die Anwesenheit des Jodes in der Flüssigkeit augenfällig genug darthut. Versteht sich von selbst, dass bei ihrer Abkühlung sie wieder blau wird und zwar oben eben so gut als unten.

Diese Thatsachen reichen schon vollkommen hin, die Irrigkeit der Behauptung des Herrn Baudrimont zu zeigen, ich will aber denselben noch einige weitere beifügen, die eben so schlagend die Richtigkeit der bisherigen Annahme der Chemiker darthun. Zwanzig Gramme des zu den vorhin erwähnten Versuchen angewendeten Jodwassers, in einem offenen Probegläschen in siedendes Wasser gestellt, erforderten volle zwei Stunden, bis sie gänzlich entfärbt waren und den kalten Kleister nicht mehr zu bläuen vermochten, woraus erhellt, dass das Jod gar nicht so schnell, wie der französische Chemiker glaubt, aus dem Wasser verdampft. Nun lehrt aber der Versuch, dass kleinere Mengen durch Kleister auf's Tiefste gebläueten Jodwassers schon in weniger als einer Minute durch Erwärmung entbläut werden können, in welcher kurzen Zeit offenbar nur

ein äusserst kleiner Bruchtheil des vorhandenen Jodes zu verdampfen vermag.

Oft schon hat man die Frage aufgeworfen, ob die blaue Jodstärke eine chemische Verbindung oder ein blosses Gemeng sei; da es aber zwischen beiden einen scharfen Unterschied nicht gibt, so ist dieselbe auch immer in entgegengesetztem Sinne beantwortet worden. Was mich betrifft, so bin ich geneigt, die fragliche Materie eher für eine chemische Verbindung als für ein Gemeng zu halten und zwar einfach desshalb, weil es mir sehr unwahrscheinlich vorkommt, dass Jod und Stärke durch blosser Mengung eine Färbung annehmen könnten, so stark abweichend von der Mischfarbe. Die Jodlösung ist braungelb, der Stärkekleister farblos und das kalte Gemisch beider tiefblau. Wenn wir z. B. beim Zusammenreiben des Jodes mit Quecksilber eine rothe Materie erhalten, so schliessen wir schon aus diesem optischen Verhalten derselben, dass sie eine chemische Verbindung sei und so in hundert andern Fällen. Nimmt man nun innigere und losere chemische Verbindungen an, wie diess die Chemiker thun, so sehe ich nicht ein, warum die Jodstärke nicht von letzterer Art sein sollte. Zerfallen doch manche Substanzen, die unbestritten als chemische Verbindungen gelten, ebenso leicht, als das Jod von der Stärke sich abtrennt; man denke nur an die Leichtigkeit, mit welcher einige Salze verwittern, d. h. chemisch gebundenes Wasser verlieren. Die Entfärbung der wässrigen Jodstärke, durch Erwärmung bewerkstelliget, dürfte desshalb einfach darauf beruhen, dass bei einer gewissen Temperatur Stärke und Jod von einander sich trennen und dann ein blosses Gemeng bilden, welches abgekühlt, wieder zum chemischen Gemisch wird und desshalb seine blaue Färbung ebenfalls wieder annimmt.

Erhält man mittelst eines Wasserbades ein Gemisch wässriger Jodlösung und verdünnten Kleisters in einem verschlossenen Glasgefäss einige Stunden lang auf einer Temperatur von 100° , so verliert es die Eigenschaft, bei seiner Abkühlung sich wieder zu bläuen und reagirt schwach sauer, schlägt noch erkenn-

bare Mengen Quecksilberjodüres aus gelöstem salpetersauren Quecksilberoxidul nieder und bläut sich bei Zusatz von Chlorwasser, nicht aber mittelst verdünnter Schwefelsäure. Diese Reactionen lassen nicht daran zweifeln, dass sie von Jodwasserstoffsäure herrühren und berichtigen die schon an und für sich unwahrscheinliche Annahme Duroy's, welcher gemäss unter den erwähnten Umständen ein farbloses Stärkejodür entstehen soll. Die Thatsache, dass das mit Stärkekleister längere Zeit erhitzte Jodwasser durch verdünnte Schwefelsäure nicht gebläut wird, beweist, dass in dem Gemisch keine Jodsäure enthalten ist. Da bei der Erhitzung des Jodwassers neben HJ sich auch noch JO_5 bildet, so muss bei Gegenwart von Stärke diese Substanz den Sauerstoff aufnehmen, welcher bei Abwesenheit derselben zur Bildung von Jodsäure verwendet würde.

Herr Baron von Liebig gab Nachricht über das Alloxan, welches er aus menschlichem Darmschleime durch Grahams osmotische Methode erhalten hat.

Herr von Siebold theilte ein Schreiben mit, welches Herr Professor J. Gerlach in Erlangen „über die Steigerung der Vergrösserung auf photographischem Wege“ eingesendet hat und legte zwölf photographische Abbildungen zoologischer und anatomischer Gegenstände vor, welche jener der Notiz beigelegt hatte.

Herr von Siebold benachrichtigte ferner die Classe, dass der k. niederländische Oberstlieutenant Herr Bleeker, Chef der niederl. indischen naturwiss. Gesellschaft in Batavia die zoologische

Sammlung des Staats und die Bibliothek des zool. Conservatoriums mit einer werthvollen Sammlung von 358 Fischen und Amphibien in Weingeist und mit der vollständigen Reihe seiner zoologischen Schriften, welche er während seines vieljährigen Aufenthalts in den Sunda-Inseln veröffentlichte, beschenkt habe.

Einige besonders interessante Stücke, und die Schriften wurden dabei vorgelegt.

Herr A. Wagner berichtete über

„ein neues, angeblich mit Vogelfedern versehenes Reptil“

aus dem Solenhofener lithographischen Schiefer.

Den Vogel kennt man an den Federn, sagt ein altes Sprichwort. Die allgemeine und ausschliessliche Giltigkeit desselben ist nicht nur im Volksleben, sondern auch in der Zoologie anerkannt: ein Thier mit Federn ist eben ein Vogel. Dieses bisher für unerschütterlich gehaltene Unterscheidungskennzeichen wird auf einmal durch eine der allerunerwartetsten Entdeckungen in Frage gestellt. Der Sachverhalt ist aber folgender.

Im Laufe dieses Sommers hatte ich das Vergnügen von Herrn Oberjustizrath Witte in Hannover, der bekanntlich eine vortreffliche Sammlung von Petrefakten besitzt und selbst gründlicher Kenner derselben ist, einen Besuch zu erhalten, bei welcher Gelegenheit er mir alsogleich mittheilte, dass er, im Besitze des Herrn Landarztes Häberlein zu Pappenheim, eine aus dem lithographischen Schiefer von Solenhofen stammende Platte gesehen habe, auf welcher ein Skelet mit einer Combination von Merkmalen, wie man sich dieselben nicht befremdlicher und abenteuerlicher denken könne. Diesem Exemplare fehle zwar Schädel und die beiden Vorderhände, im Uebrigen aber seien die wichtigsten Theile des Skeletes gut erhalten. Das Auf-