

gungen, wenn nämlich die Tension der Salzsäure derjenigen der Atmosphäre sich nähert, ist Schwefelsäure entschieden stärker als Salzsäure. In gleicher Weise aber wird nach derselben Richtung hin Schwefelsäure von Phosphorsäure und diese von Kieselsäure übertroffen, während sie bei gewöhnlicher Temperatur und in wässrigen Lösungen einander im umgekehrten Sinne untergeordnet sind.

In einer früheren Arbeit ist mitgetheilt worden, daß Ferridacetat in stark essigsaurer Lösung durch Zusatz von Alkalichlorür oder -sulphat nicht merkbar verändert wird. Diese Beobachtung mit der eben besprochenen Einwirkung der Essigsäure auf Eisenchlorid und Ferridsulphat zusammengestellt, führt zu dem Schlufs, daß Salz- und Schwefelsäure aus ihren Alkaliverbindungen durch Essigsäure (bei mittlerer Temperatur) nicht ausgetrieben werden können.

67. Alex. Naumann:

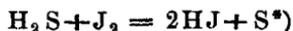
I. Ueber das verschiedene Verhalten von Jod gegen Schwefelwasserstoff unter verschiedenen Umständen und dessen Ursachen.

II. Zur Darstellung wässriger Jodwasserstoffsäure.

I.

Mehrtägiges Durchleiten von trockenem Schwefelwasserstoff durch eine Lösung von Jod in trockenem Schwefelkohlenstoff bei gewöhnlicher Temperatur führte zu dem Ergebnifs, daß Schwefelwasserstoff auf Jod, welches in entwässertem Schwefelkohlenstoff gelöst ist, ferner auf festes und auch auf gasförmiges Jod bei Ausschluß von Wasser nicht einwirkt. Die Nothwendigkeit des Wassers für die Umsetzung von Jod und Schwefelwasserstoff in Jodwasserstoff und Schwefel zeigt sich auch dadurch, daß eine durch Schwefelwasserstoff gesättigte Lösung von Jod in Schwefelkohlenstoff beim Aufbewahren den Geruch nach Schwefelwasserstoff nicht verliert, aber beim Schütteln mit Wasser letzteres durch Ausscheidung von Schwefel trübt.

Die einschlagenden thermischen Verhältnisse geben Aufschluß über dieses Verhalten des Jods zu Schwefelwasserstoff. Die durch die Gleichung



ausgedrückte Umsetzung bedingt eine Wärmebindung von 5480**) + 2.3600**) = 12680 Wärmeinheiten. Sie findet deshalb bei gewöhnlicher Temperatur für sich allein nicht statt. Wenn dieselbe nun bei

*) Dieselbe soll nur in einfachster Weise die Mengenverhältnisse der vor und nach der Umsetzung vorhandenen Körper darstellen.

**) Favre und Silbermann, Ann. chim. phys. (3) XXXVII, 456; Jahresber. für Chemie f. 1858, 18.

Gegenwart von Wasser vor sich geht, so liegt der Grund hierfür darin*), daß durch Lösen des gebildeten Jodwasserstoffs 37800**) Wärmeeinheiten frei werden. Es beträgt dann die Gesamtwärmeentwicklung = $37800 + X - 12680 = 25120 + X$ Wärmeeinheiten, wo X die nach angestellten Versuchen an sich negative Lösungswärme des Jods bedeutet, genommen mit positivem Vorzeichen.

Da aber aus besonderen Beobachtungen hervorging, daß durch Absorption gleicher Mengen von Jodwasserstoff um so weniger Wärme frei wird, je mehr Jodwasserstoff das Wasser schon enthält, so muß der positive Summand der Gesamtwärmeentwicklung in dem Maße abnehmen, als sich der Jodwasserstoff in der Flüssigkeit anreichert, bis die positiven und negativen Wärmeentwicklungen sich gegenseitig geradezu aufheben, die Gesamtwärmeentwicklung also Null wird.

Die hiernach bestehende Erwartung, daß der bei Gegenwart von Wasser vor sich gehenden Einwirkung des Jods auf Schwefelwasserstoff durch eine bestimmte Concentration der entstehenden Jodwasserstofflösung, bei welcher gasförmiger Jodwasserstoff noch unter Wärmeentbindung absorbiert werden müsse, eine Grenze gesteckt sei, wurde durch angestellte Versuche vollkommen bestätigt, und sprach für sie auch schon der an Lebhaftigkeit allmählich abnehmende Verlauf der Reaction. Der nicht überschreitbaren Concentration der wässrigen Jodwasserstofflösung entspricht ein spezifisches Gewicht von 1,56 bei gewöhnlicher Temperatur, bezogen auf Wasser von derselben Temperatur, während die bei $127-128^{\circ}$ unter gewöhnlichem Luftdruck überdestillirende Säure das spezifische Gewicht 1,67 zeigte und nach de Luynes***) eine bei 0° gesättigte Lösung das spezifische Gewicht 1,99 hat.

Besondere Versuche bestätigten ferner, daß diese wässrige Jodwasserstofflösung von dem spezifischen Gewicht 1,56 einströmendes Jodwasserstoffgas unter bedeutender Temperaturerhöhung absorbiert.

Das näher untersuchte verschiedene Verhalten von Jod gegen Schwefelwasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur unter verschiedenen Umständen ist demnach auf eine gemeinsame durchgreifende Ursache, auf die mit den chemischen Vorgängen verknüpften Wärmeentwicklungen, zurückzuführen. Es stimmt dasselbe mit der Erfahrung überein, daß — mit wenigen und zudem eine anderweitige Erklärung gestattenden Ausnahmen — die Bildung solcher chemischen Verbindungen nach festen Verhältnissen, deren Energie größer ist, als diejenige der in ihnen enthaltenen Elemente im freien Zustande, sowie überhaupt

*) Worauf früher Schröder van der Kolk (Pogg. Ann. 1867, CXXXI, 411) hingewiesen hat.

**) Favre und Silbermann, Ann. chim. phys. (3) XXXVII, 412; Jahresber. für Chemie f. 1853, 12.

***) Jahresber. für Chemie f. 1864, 498.

diejenigen, bestimmten Verhältnissen folgenden, chemischen Umsetzungen, welche für sich unter Wärmebindung vor sich gehen müßten, so zu sagen indirecte sind, d. h. nur gleichzeitig und in nothwendigem Zusammenhang mit anderen unter bedeutenderer Wärmeentbindung vor sich gehenden Umsetzungen statt haben.

II.

Die in vorstehender Mittheilung niedergelegte Thatsache, daß Schwefelwasserstoff auf Jod, welches in entwässertem Schwefelkohlenstoff gelöst ist, bei Ausschluß von Wasser nicht einwirkt, insbesondere auch der einfache Versuch, daß eine mit Schwefelwasserstoff gesättigte Lösung von Jod in Schwefelkohlenstoff beim Aufbewahren den Geruch nach Schwefelwasserstoff nicht verliert, aber beim Schütteln mit Wasser dieses durch Ausscheidung von Schwefel trübt, sprechen schon für sich gegen die von A. Winkler*) empfohlene Darstellung wässriger Jodwasserstoffsäure durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine Lösung von Jod in Schwefelkohlenstoff, welche mit Wasser überschichtet ist. Nach ihnen kann unmöglich innerhalb der Schwefelkohlenstoffschicht die Reaction stattfinden und der gebildete Jodwasserstoff von der überstehenden Wassersäule absorbiert werden, wie Winkler behauptet; denn die Umsetzung geht nur da vor sich, wo Wasser zur Absorption des Jodwasserstoffs vorhanden ist, da die Absorptionswärme die unumgängliche Bedingung für ihren Eintritt ist.

Dem entsprechend ließe eine directe Prüfung die Angaben, welche einen Vorzug des Winkler'schen Verfahrens begründen sollen, als nicht zutreffend erscheinen.

Die Umsetzung geht vorzugsweise an der Grenzfläche zwischen Schwefelkohlenstoff und Wasser vor sich, wie sich an der Ausscheidung des Schwefels erkennen läßt. Selbst wenn man eine concentrirte Lösung von Jod in Schwefelkohlenstoff mit dem doppelten Volum des letzteren verdünnt, löst sich der abgeschiedene Schwefel nicht vollständig, sondern schwimmt an der Grenze und in der wässrigen Flüssigkeit. Ferner hängen sich in der Schwefelkohlenstoffschicht schmierige Massen hier und da an die Wandungen des Glascylinders an, welche wohl als Verbindungen von Jod und Schwefel betrachtet werden dürfen, so daß demnach durch den ausgeschiedenen Schwefel der Lösung sogar Jod entzogen würde. (Nach Winkler bleibt Alles flüssig.)

Nachdem in einem hohen, aber engen Gefäß frisch destillirter und nicht sauer reagirender Schwefelkohlenstoff mit Jod gesättigt, mit dem gleichen Volum Schwefelkohlenstoff verdünnt und mit Wasser überschichtet worden war, ging Schwefelwasserstoff grolsentheils unzersetzt

*) J. f. pr. Chem. CII, 33.

durch, wiewohl in jeder Sekunde nur eine Blase aus einem Rohr von mittlerer Weite sich entwickelte. (Nach Winkler findet auch bei raschem Gang kein Verlust an Schwefelwasserstoff statt.)

Eine dergleichen rasche Umsetzung, dafs selbst ein sehr starker Schwefelwasserstoffstrom fast vollständig absorbirt wird, tritt erst dann ein, wenn die wässrige Flüssigkeit selbst durch allmählich gestiegenen Jodwasserstoffgehalt ein gutes Lösungsmittel für Jod geworden ist. Dann hat sich aber auch ihr specifisches Gewicht erhöht, so dafs der Schwefelkohlenstoff zunächst in ihr und bald auf ihr schwimmt. Es wird unter diesen Umständen die wässrige Flüssigkeit immer zuerst entfärbt und die Entfärbung des Schwefelkohlenstoffs wird durch Schütteln mit der jodentziehenden wässrigen Flüssigkeit beschleunigt. Der Schwefelkohlenstoff wirkt also eher hindernd als fördernd.

Eine gelbe wässrige Jodwasserstoffsäure, auf welcher die schwefelkohlenstoffige Flüssigkeit schon einige Zeit vor dem Verschwinden des Jods schwamm, zeigte das specifische Gewicht 1,34, während sich 1,56 erreichen läfst. Bei ihrer langsamen Destillation war bis 126° schon die Hälfte des Flüssigkeitsvolums übergegangen.

Zur Darstellung wässriger Jodwasserstoffsäure vermittelt Jod und Schwefelwasserstoff möchte es sich daher empfehlen, den Schwefelkohlenstoff bei Seite zu lassen und anfänglich in kleinem Maafsstabe zu arbeiten, bis durch gröfsere Lösungsfähigkeit der entstandenen wässrigen Jodwasserstoffsäure für Jod die Reaction einen lebhaften Verlauf erreicht hat. Man kühlt dann ab und fügt, in dem Maafse als die Umsetzung bei Annäherung an die nicht überschreitbare Grenze sich verlangsamt, aufer Jod nach und nach Wasser hinzu. Auf diese Weise wird selbst ein sehr starker Schwefelwasserstoffstrom auf die Dauer so gut wie vollständig verschluckt und werden in kurzer Zeit gröfsere Mengen einer Säure von nahe 1,56 specifischem Gewicht bereitet, von welcher nur ein kleines Bruchtheil unterhalb 127° überdestillirt; die Hauptmasse also von dem specifischen Gewicht 1,67 erhalten wird.

Selbstverständlich wird das Verfahren noch bequemer und fördernder, wenn man von Anfang an etwas Jodwasserstoffsäure anwenden kann.

Will's Laboratorium zu Giefsen, April 1869.

68. K. Kraut: Ueber das Perubalsamöl.

(Mitgetheilt von Herrn H. L. Buff.)

Schüttelt man Perubalsam mit Kalilauge, so scheidet sich das seifenartige Gemenge nach einigem Stehen in zwei Schichten, deren eine, je nach Concentration der Kalilauge, obere oder untere, das