

166. Lothar Meyer: Ueber Dreifachchlorjod.

(Eingegangen am 6. April.)

Im letzten Hefte dieser Berichte, S. 434, macht Hr. A. C. Christomanos Mittheilungen über Jodtrichlorid, nach welchen es scheinen könnte, als ob die von Hrn. O. Brenken ausgeführten Versuche, deren Ergebnisse ich in diesen Berichten (VIII, S. 487 ff.) mittheilte, unrichtig angestellt oder die aus denselben gezogenen Schlüsse falsch seien. Dem gegenüber muss ich die damaligen Angaben vollständig aufrecht erhalten.

Was zunächst die Darstellungsweise anlangt, so hat Herr Christomanos aus festem Jod, über das er Chlor leitete, Krusten erhalten, in deren Kerne sich noch unverändertes Jod vorfand. Er schliesst hieraus, dass auch in den a. a. O. beschriebenen Brenken'schen Versuchen das noch nicht völlig mit Chlor gesättigte Chlorid nicht Monochlorid, sondern freies Jod enthalten habe. Dies ist aber nicht richtig, da in jenen Versuchen das Jod erst vollständig in flüssiges Monochlorid und erst dieses in Trichlorid verwandelt worden war.

Uebrigens hat neuerdings im hiesigen Laboratorium Herr W. Bornemann¹⁾ die Angabe von Kane (Gmelin-Kraut, I, 2, S. 416) bestätigt gefunden, dass JCl_1 erhitzt JCl_3 abgibt, während Jod zurückbleibt. Hr. Christomanos giebt nicht an, wie er das Jod nachgewiesen hat. Sollte dies etwa durch Destillation geschehen sein, so wäre es möglich, dass auch er durch Monochlorid verunreinigtes Trichlorid in Händen gehabt hätte. Doch will ich nicht bestreiten, dass es unter Umständen auch gelingen könne, unverändertes festes Jod in Monochlorid und Trichlorid einzuhüllen. Um reines Trichlorid zu erhalten ist es unbedingt erforderlich, das Jod oder Einfachchlorjod dampfförmig, wie a. a. O. angegeben, mit einem Ueberchusse von Chlor zusammen zu bringen.

Die von Hrn. Christomanos angegebene Darstellung aus Jodwasserstoff und Chlor ist offenbar sehr hübsch und lehrreich, besonders als Vorlesungsversuch. Als Darstellungsmethode ist sie aber jedenfalls viel umständlicher und scheint auch weniger geeignet, ein völlig reines Produkt zu liefern, da Hr. Christomanos jedesmal weisse Chlorwasserstoffnebel beobachtete, die doch nur einer Verunreinigung der Gase ihre Entstehung verdanken können.

Ferner zieht Hr. Christomanos unsere Angaben über den Zerfall des Trichlorides in Zweifel. Dass er abweichende Wahrnehmungen machte, kann aber nur daher rühren, dass er die nöthigen

¹⁾ Dessen Inauguraldissertation: Ueber Chlorjod, Bromjod, Chlorbrom und deren Verhalten gegen Wasser. Tübingen 1877.

Vorsichtsmassregeln nicht eingehalten hat. Das Trichlorid ist gleich dem Salmiak und anderen Stoffen nur im festen Zustande beständig; es schmilzt und verdampft nur unter Zersetzung. Man kann also streng genommen nicht von einem „Schmelzpunkte“ desselben reden, wie Hr. Christomanos thut. Das Schmelzen ist eine Folge der Dissociation, deren Eintritt, wie wir gezeigt haben, von den äusseren Umständen, Druck, Temperatur, Gegenwart von Chlor etc. abhängt. Wir haben den Beginn derselben unter gewissen Bedingungen schon bei 25° , unter anderen erst über 80° beobachtet. Wenn Hr. Christomanos sie bei anderen Temperaturen eintreten sah, so rührt das nur daher, dass er unter anderen Bedingungen beobachtete. Um wahrzunehmen, dass in Chlorgas von 1 Atm. Druck der Zerfall erst bei 67° C. stattfindet, überzieht man die Wandungen einer etwa 15 bis 20 Cm. langen, etwa fingerstarken Glasröhre im Chlorstrome mit einem dichten aber nicht zu dicken Sublimate von $J.Cl_3$, schmilzt das eine Ende zu und zieht das andere zu einer langen Capillare aus. Senkt man eine solche Röhre bis nahe an die offene Spitze ganz in warmes Wasser ein, so kann man den Zerfall bei 67° beobachten. Schmilzt man die Spitze vor dem Erwärmen zu, so dass die Ausdehnung des Chlors verhindert wird, dasselbe also bei 67° so dicht bleibt, wie es bei Mitteltemperatur war, so muss man stärker erhitzen, um den Zerfall zu bewirken.

Es versteht sich von selbst, dass die Beständigkeit des Trichlorides im Chlorgase nur auf fortwährender Neubildung jedes zerfallenden Theilchens beruhen, also nur im Gleichgewicht zwischen Zerfall und Wiedervereinigung bestehen kann, wie es bei allen analogen Erscheinungen der Dissociation allgemein angenommen wird. Man sieht auch leicht ein, dass die Erscheinung eine andere werden muss, sobald man die Möglichkeit der Neubildung verringert oder vermehrt. Erhitzt man z. B. eine dicke Schicht Trichlorid in einer Chloratmosphäre, so werden die der Wand anliegenden Theilchen dissociirt, die Neubildung von Trichlorid aber verhindert oder doch erschwert, weil die oberen noch unzersetzten Schichten den Zutritt des Chlors abhalten. Ferner wird die Dissociation leichter eintreten, wenn das Chlorgas verdünnt oder mit einem indifferenten Gase gemischt ist. Aehnliche Umstände mögen bei der Beobachtung des Hrn. Christomanos obgewaltet haben, in welcher das Trichlorid in Chlorgas schon bei 33° schmolz. Dass die Temperatur der Schmelzung mit dem gebotenen Raume und dem von diesem abhängigen Drucke des Chlors veränderlich ist, hat Herr Christomanos ja ebenfalls wie wir gefunden.

Der Unterschied seiner und unserer Auffassung ist vielleicht kein sehr grosser; aber seine Darstellung ist geeignet, Missverständnisse hervorzurufen und richtig beobachtete Thatsachen wieder in den Wust

der zweifelhaften Angaben zu verstossen, deren die anorganische Chemie wahrlich mehr, als nöthig wäre, aufzuweisen hat. Dies hat mich veranlasst, verstehende Berichtigungen der Gesellschaft mitzutheilen.

Tübingen, 2. April 1877.

Chemisches Laboratorium der Universität.

167. A Emmerling: Zur Kenntniss pflanzenchemischer Vorgänge.

(Zweite Mittheilung.)

(Eingegangen am 6. April.)

In einer vor mehreren Jahren veröffentlichten Abhandlung¹⁾ habe ich gezeigt, dass sich einzelne Fragen der chemischen Pflanzenphysiologie durch das Studium gewisser Reactionen lösen lassen, auch wenn man dieselben unabhängig von der Pflanze theoretisch bearbeitet. Es sind besonders die ersten Verwandlungsprocesse der Mineralstoffe, welche die Pflanze aus den sie umgebenden Medien aufnimmt, die für ein solches Studium geeignet scheinen. Meine erste in dieser Richtung unternommene Arbeit bezog sich auf die Verwandlung salpetersaurer Salze in der Pflanze, und führte zu dem Schluss, dass dieselben durch eine in Pflanzen sehr verbreitete Säure, die Oxalsäure, unter Bildung freier Salpetersäure theilweise zerlegt werden.

Im Folgenden erlaube ich mir nun einige Mittheilungen zu machen über eine Reaction, welche möglicherweise in Beziehung steht zu den chemischen und lösenden Wirkungen, welche die Pflanze durch Vermittlung ihrer Wurzel auf unlösliche Bodenbestandtheile ausübt. Wir können uns von den Ernährungsvorgängen der Pflanze nur genügend Rechenschaft geben, wenn wir den in der Erde sich ausbreitenden Wurzelfasern das Vermögen zuschreiben, einen lösenden Einfluss auf gewisse unlösliche Bodenbestandtheile zu üben, wenn sie in directe Berührung mit ihnen kommen. Lassen diese Wirkungen auch viele Mineralien des Bodens, wie z. B. unverwitterten Feldspath unverändert, so giebt es doch andere, welche ihnen nicht zu widerstehen vermögen; sie werden chemisch umgewandelt und wandern zum Theil in löslicher Form mit den in der Bodenflüssigkeit gelösten Salzen in die Pflanze ein, indem sie zunächst die Membranen der Wurzelzellen endosmotisch durchdringen. Da die Pflanze innerhalb einer verhältnissmässig kurzen Periode ihrer Entwicklung sich mit Mineralstoffen versorgt, so muss das hier in Betracht kommende chemisch umwandelnde und lösende Agens ein energisch wirkendes

¹⁾ Diese Berichte V, S. 780; ausführlich vgl. Landw. Versuchsstationen XVII, S. 161.