

bleibt eine geringe Menge von Chlorwasserstoffsäure im Aether zurück. Man muß daher, um ein Resultat zu erhalten, das sich der Wahrheit mehr nähert, zu dem Chlorsilber willkürlich noch ein Drittel oder ein Viertel hinzurechnen.

Enthält die zu untersuchende Mischung von Chlorverbindungen und Bromverbindungen sehr viel von ersteren, so daß man bei fernerer Behandlung ein Chlorbrom mit überschüssigem Chlor erhält, so kann die durch Waschen erhaltene Chlorwasserstoffsäure freies Chlor enthalten. Man thut daher immer gut, diese mit Kalihydrat auflösen zu übersättigen, die Auflösung bis zur Trocknis abzdampfen, und die trockne Masse zu glühen, um das chlorsaure Kali, wenn es sich gebildet haben könnte, in Chlorkalium zu verwandeln. Die trockne Masse wird darauf aufgelöst, die Auflösung mit Salpetersäure übersättigt, und aus derselben durch eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd das Chlor als Chlorsilber gefällt.

f. 1786.

LI. Jod.

Bestimmung des Jods. — Die quantitative Bestimmung des Jods in Jodmetallen kann in den meisten Fällen durch Schwefelsäure auf dieselbe Weise geschehen, wie die des Broms in Brommetallen. Da bei der Zersetzung der Jodmetalle durch Schwefelsäure schweflichte Säure und Jod entwickelt wird, so darf man auch hierbei keine Platingefäße anwenden. Aus der Menge des erhaltenen schwefelsauren Oxyds berechnet man die Menge des Metalles; die Menge des Jods findet man auf diese Weise durch den Verlust. Einige Jodmetalle, wie z. B. das Quecksilberjodid, werden durch die Schwefelsäure nicht zersetzt.

Sind die Jodmetalle in Wasser oder in Säuren löslich, so kann man das Jod leicht von den Metallen trennen, die sich aus der sauren Auflösung durch Schwefelwasserstoffgas, oder aus der neutralen Auflösung durch

Schwefelwasserstoff-Ammoniak fällen lassen. Die in Wasser unlöslichen Jodmetalle können durch Glühen mit kohlen-saurem Kali oder Natron zerlegt werden. Bei Behandlung der geglühten Masse mit Wasser löst sich dann Jodkalium oder Jodnatrium, so wie das überschüssig angewandte kohlen-saure Alkali auf, und das Metall bleibt als Oxyd ungelöst zurück, wenn es in der Auflösung des kohlen-sauren Alkali's unlöslich ist.

Da das Jod mit sehr vielen Metallen Verbindungen bildet, die in Wasser unlöslich sind, so kann man durch die Auflösung mehrerer metallischer Oxyde das Jod aus seinen in Wasser auflöslichen Verbindungen fällen, und dann aus der Menge des entstehenden unlöslichen Jodmetalls die Menge des Jods berechnen. Man weiß indessen noch nicht mit Genauigkeit, welche Metalloxydauflösung sich am besten dazu eignet. Gewöhnlich wendet man dazu eine salpetersaure Silberoxydauflösung an; man muß dann mit denselben Vorsichtsmaafsregeln das Jodsilber fällen, und dasselbe nach der Fällung schmelzen, wie man Chlorsilber zu fällen und zu schmelzen pflegt (S. 147.). — Es ist übrigens zu bemerken, daß viele in Wasser unlösliche Jodmetalle doch nicht ganz unlöslich darin sind, wenn in demselben sich Salze aufgelöst befinden.

Trennung des Jods vom Chlor. — Auf eine ähnliche Weise, wie Brom von Chlor mittelst Aether getrennt werden kann, kann Jod nicht gut vom Chlor geschieden werden. Denn wenn die Flüssigkeit, welche Chlorjod enthält, vor dem Schütteln mit Aether sehr verdünnt ist, so enthält nach dem Schütteln der Aether ein mit Jod übersättigtes Chlor, und die wässrige Flüssigkeit eine Mischung von Jodsäure und Chlorwasserstoffsäure.

Die gewöhnliche und gewiß bis jetzt noch die beste Trennungsart des Jods vom Chlor in den im Wasser auflöslichen Verbindungen ist die, daß man mittelst einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd aus der

A. 7. 887.

neutralen, oder auch sauren Auflösung gemeinschaftlich Chlorsilber und Jodsilber fällt, und die Fällung mit Ammoniak digerirt, welches das Chlorsilber auflöst, das Jodsilber indessen ungelöst hinterläßt. Letzteres wird abfiltrirt und seiner Menge nach bestimmt. Aus der abfiltrirten ammoniakalischen Flüssigkeit fällt man darauf das aufgelöste Chlorsilber mittelst eines Ueberschusses von einer Säure.

Oft ist es indessen besser, zu der Auflösung der Chlor- und Jodverbindungen vor dem Zusatz der salpetersauren Silberoxydauflösung einen Ueberschuß von Ammoniak hinzuzusetzen, um zu sehen, ob nicht in der Flüssigkeit Substanzen enthalten sind, welche durch Ammoniak gefällt werden können. In der ammoniakalischen Flüssigkeit fällt man darauf durch die Silberoxydauflösung das Jodsilber, und nach der Abscheidung desselben das Chlorsilber durch Uebersättigung mittelst einer Säure.

Die Methode, Chlorsilber vom Jodsilber durch Ammoniak zu trennen, giebt indessen Resultate, welche nicht ganz genau sein können, weil das Jodsilber nicht ganz unauflöslich im Ammoniak ist. Es ist daher gut, hierbei kein zu großes Uebermaas von Ammoniak zur Auflösung des Chlorsilbers anzuwenden.

Nach Fuchs fällt man das Jod als Jodsilber besser aus den Auflösungen seiner Verbindungen, wenn man zu denselben eine Auflösung von Chlorsilber in einem Ueberschuß von Ammoniak setzt.

Eine andere Methode, das Jod vom Chlor in den im Wasser auflöslichen Verbindungen zu trennen, ist, nach Balard's und Soubeiran's Vorschlag (*Journal de Pharm.*, 1828. pag. 421.), die, das Jod in Kupferjodür zu verwandeln. Dies löst sich in Wasser nicht auf, während das zugleich entstehende Kupferchlorid in Wasser auflöslich ist. Versetzt man eine im Wasser auflösliche Jodverbindung, z. B. Jodkalium oder Jodnatrium, mit einer Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd, so wird da-

dadurch kein Kupferjodid gebildet, da dieses nicht zu existiren scheint; es bildet sich dann nur Kupferjodür, weshalb aber die Hälfte des Jods frei wird und in der Flüssigkeit aufgelöst bleibt, wodurch diese braun gefärbt wird. Um nun alles Jod vollständig als Kupferjodür zu fällen, setzt man, nach Berzelius (Poggendorff's Annalen, Band XII. S. 604.), zu dem aufgelösten Jodmetall eine Auflösung von einem Theile krystallisirten schwefelsauren Kupferoxyd und $2\frac{1}{4}$ Theilen schwefelsauren Eisenoxydul so lange hinzu, als noch ein Niederschlag entsteht. — Das erhaltene unlösliche Kupferjodür wird abfiltrirt und ausgewaschen; darauf trocknet man es, und bestimmt das Gewicht desselben, woraus man dann die Menge des Jods berechnet. Die Chlorverbindung, wenn diese zugegen war, bleibt unzersetzt in der Auflösung. Man fällt dann die Menge des Chlors durch eine salpetersaure Silberoxydauflösung. — Wenn der Niederschlag des Kupferjodürs mit etwas Eisenoxyd verunreinigt sein sollte, so kann man zum Ganzen etwas einer verdünnten Säure setzen.

Trennung des Jods vom Brom. — In auflöselichen Verbindungen kann man das Jod vom Brom nach denselben Methoden trennen, nach denen ersteres vom Chlor geschieden wird. Fällt man aus der Auflösung, vermittelt einer salpetersauren Silberoxydauflösung, gemeinschaftlich Bromsilber und Jodsilber, und trennt man diese durch Ammoniak, so erhält man Resultate, welche noch etwas ungenauer sind, als die bei der Trennung des Chlorsilbers vom Jodsilber, weil das Bromsilber schwerlöslicher im Ammoniak ist, als das Chlorsilber.

Die Trennung des Broms vom Jod kann, wie die des Chlors vom Jod, durch schwefelsaures Kupferoxyd und schwefelsaures Eisenoxydul geschehen, da hierdurch die Bromverbindungen, gleichwie die Chlorverbindungen, nicht zersetzt werden.