

Die Darstellung mit essigsauerm Blei ist einerseits theurer und andererseits erfährt das entstandene Superoxyd durch die fast immer vorkommenden Verunreinigungen des essigsaueren Bleis theilweise eine Zersetzung.

Nevigés bei Elberfeld.

375. G. Lunge und R. Schoch: Ueber unterjodigsaueren Kalk.

(Eingegangen am 1. August.)

Die chemische Literatur weist ungemein wenig über unterjodige Säure und deren Salze aus. Die spärlichen Beobachtungen, welche in Gmelin-Kraut's Chemie (I, 2, 280; II, 196, 391), im Neuen Handwörterbuche der Chemie (III, 885) und in den Jahresberichten zusammengestellt sind, sprechen alle von einer überaus leichten oder selbst augenblicklichen Zersetzung dieser, überhaupt immer nur vermutheten, aber nicht sicher isolirten, Verbindungen. Am interessantesten sind die Angaben von Schönbein (Journ. für prakt. Chemie 1861, Bd. 84, S. 387 ff.) über die Einwirkung von Ammoniak und Kali auf Jodlösung und die Reaktionen der dadurch erhaltenen Flüssigkeiten. Wir werden freilich sehen, dass die von ihm beobachteten Reaktionen zum grössten Theile nicht beweisend für die Existenz von unterjodigsaueren Salzen sind; doch bleibt immerhin eine beweisende Reaktion, die Bleichkraft, übrig und wird man wohl seine, freilich nur qualitativ angestellten, Versuche als einen Beleg dafür ansehen dürfen, dass wirklich bei der Einwirkung von Jod auf Ammoniak oder Kalilauge nicht nur, wie man früher geglaubt hatte, Jodmetall und jodsaures Salz, sondern auch unterjodigsaueres Salz gebildet wird.

Von Versuchen mit Kalk spricht weder Schönbein noch sonst Jemand; im Handwörterbuch (III, 885) ist ausdrücklich erwähnt, dass bei Einwirkung von Jod auf Kalk, Baryt und Strontian keine unterjodige Säure zu entstehen scheine. Demnach wäre es die bis jetzt allgemeine Annahme, dass die beim Einfließen von Jodlösung in Kalkwasser eintretende Entfärbung, welche natürlich von sehr vielen Chemikern beobachtet worden sein muss, nur auf der augenblicklichen Bildung von Jodcalcium und jodsaurem Kalk beruhe. Man kann nun doch die Frage aufwerfen, ob sich wirklich das Jod in dieser Beziehung so radical vom Chlor und Brom unterscheide, und wir haben daher die unten beschriebenen Versuche zur Entscheidung dieser Frage angestellt.

Zunächst wollen wir die Reaktionen discutiren, welche man zur Identificirung von jodsauren Salzen angewendet hat oder anwenden

könnte. Man muss bedenken, dass ein Gemenge von Jodmetall mit jodsaurem Salz bei Zusatz von Säuren schon in der Kälte alles Jod abscheidet ($RJ_2O_3 + 5RJ = 3R_2O + 6J$) und dass sich demnach keine Reaktion verwerthen lässt, wobei die Ausscheidung von Jod in sauren Lösungen in Frage kommen könnte; man ist also auf alkalische Lösungen beschränkt. Unterchlorigsaure Salze bläuen bekanntlich auch in alkalischer Lösung den jodkaliumhaltigen Stärkekleister; von seinen unterjodigsauren Salzen behauptet Schönbein, dass sie ebenfalls den Stärkekleister, und zwar schon für sich, besser aber bei Zusatz von Jodkalium, bläuen. Man versteht nicht recht wie dies kommen kann, wieso nämlich die Stärkelösung die Reaktion von freiem Jod in einer Flüssigkeit anzeigen kann, welche Jodkalium, unterjodigsaures Kali und einen Ueberschuss von freiem Alkali enthält. Aber es liegt hier augenscheinlich etwas anderes vor. Schönbein spricht von der gelben Farbe seiner Lösung, welche auch wir anfangs stets erhielten, aber freiem Jod zugeschrieben, weil sie nach einigen Stunden verschwand; dass selbst bei grossem Ueberschuss an freiem Alkali noch freies Jod in Lösung bestehen kann, hat gerade Schönbein selbst gezeigt (a. a. O. S. 393) und über die Ursache dieser Erscheinung, wenn auch sehr zaghaft, schon eine Vermuthung geäussert, welche seither mehrfache Bestätigung gefunden hat, dass nämlich Jodkalium mit Jod eine chemische Verbindung eingehe; diese kann zwar noch den Stärkekleister bläuen, wirkt aber nicht mehr so leicht und schnell als das völlig freie Jod auf Kali ein. Wir haben also in seinen gelben Lösungen nicht die Reaktion von unterjodigsaurem Kali, sondern von Jod selbst auf Stärkekleister vor uns.

Schönbein bemerkt ferner, dass diese Lösungen nicht nach Jod riechen, sondern einen eigenthümlichen safranähnlichen Geruch haben. Diesen Geruch haben auch wir bemerkt, aber möchten ihn entschieden mit dem des Jodoforms vergleichen, wobei wir dahingestellt sein lassen wollen, ob derselbe sowohl den unterjodigsauren Salzen als dem Jodoform zukommt, oder aus den ersteren durch Spuren von organischen Substanzen Jodoform gebildet wird, oder nicht vielmehr das Jodoform nach unterjodiger Säure riecht, indem Spuren davon sich zersetzen, z. B. $CHJ_3 + 3H_2O = CH_4 + 3HOJ$, was wohl nicht sehr wahrscheinlich, aber doch nicht undenkbar ist. Entscheidenden Werth für die Beurtheilung der Frage, ob ein unterjodigsaures Salz vorliegt oder nicht, wird man dieser Geruchsreaktion kaum zumessen wollen.

Die Reaktion, auf welche in dieser Beziehung Schönbein den grössten Werth legte, ist die, dass seine Flüssigkeit mit Wasserstoff-superoxyd sofort eine stürmische Entwicklung von Sauerstoffgas ergab. Er glaubt dies als entscheidend dafür ansehen zu müssen, dass wirklich unterjodigsaures Salz vorlag, weil einerseits unterchlorigsaure Salze dieselbe Reaktion zeigen, andererseits aber Wasserstoff-

superoxyd gegen Lösungen von Chloraten, Bromaten und Jodaten sich indifferent verhält. Aber wenn man den letzteren Versuch dahin abändert, dass man zu jodsaurem Kali (chemisch rein und neutral) noch reines Jodkalium setzt, so verhält sich die gemischte Lösung ganz genau wie diejenige von Schönbein. Sie trübt sich, wird braun (indem die dem Wasserstoffsuperoxyd zu seiner Conservirung zugesetzte freie Säure wirkt) und es entwickelt sich Sauerstoffgas in Strömen. Eine Lösung von Jod in Jodkalium für sich hat keine Wirkung auf Wasserstoffsuperoxyd in angesäuerter Lösung; die geringe Menge des durch die Säure freiwerdenden Jods kann also die Reaktion nicht veranlassen. Schönbein erwähnt allerdings, dass Jodlösung mit alkalischem Wasserstoffsuperoxyd sofort unter Entfärbung Sauerstoff entwickelt, aber dieser Versuch kann nichts beweisen, da das freie Alkali mit dem Jod unterjodigsaures Salz resp. KJ neben KJO_3 giebt und nun die Wirkung der letzteren auf H_2O_2 eintritt. Keinesfalls kann, wie man sieht, die Reaktion mit Wasserstoffsuperoxyd zur Entscheidung darüber benutzt werden, ob man KOJ oder ein Gemenge von KJ mit KJO_3 vor sich habe.

In der That bleibt für diesen Zweck nur eine unzweifelhafte Reaktion übrig, nämlich das Bleichen von Farbstoffen; auf diese ist denn auch bei unserer Arbeit das Hauptgewicht gelegt worden und werden wir unten im Näheren darauf eingehen. Ein Gemisch der Lösungen von Jodkalium und jodsaurem Kali zeigt, wenn die Substanzen ganz rein und namentlich säurefrei sind, durchaus keine bleichende Wirkung, z. B. auf Indiginctur.

Das Material für unsere Versuche wurde dargestellt durch Zusammenreiben von fast chemisch reinem Kalkhydrat mit Wasser und Jod. Durch anhaltendes Zusammenreiben, z. B. von 33 g Jod mit 16 g Kalkhydrat und ca. 100 ccm Wasser, mehrstündiges Stehen und Filtriren durch Asbest bekam man eine völlig farblose Lösung. Die meisten Versuche wurden allerdings mit einer Lösung angestellt, welche mit grösserem Ueberschuss von Kalk dargestellt war, nämlich 30 g Jod mit 50 g Kalkhydrat, filtrirt und auf ein Liter gebracht. Diese Flüssigkeit, welche in einem vor Tageslicht geschützten Raume aufbewahrt wurde, zeigte folgende Reaktionen:

a) Zusatz einer Säure bewirkt sofortige Ausscheidung von Jod, welches in Lösung bleibt.

b) Stärkelösung wurde nur anfangs afficirt, als die Flüssigkeit noch gelblich war, also jedenfalls noch freies resp. halbgebundenes Jod enthielt (vergl. oben); übrigens wurde sie auch dann nur getrübt und schwach violett gefärbt, während ein Tropfen Säure das tiefste Blau hervorrief. Als nach einigen Stunden unsere Lösung ganz ausgebleicht war (in welchem Zustande sie zu allen anderen Versuchen

verwendet wurde), trat mit Stärkelösung überhaupt gar keine Reaktion ein.

c) Wasserstoffsperoxyd in etwas angesäuerter Lösung verursachte Trübung, Bräunung und reichliche Entwicklung von Sauerstoffgas.

d) Kobaltoxydulnitrat gab nur einen grünlichen Niederschlag, kein schwarzes Superoxyd.

e) Eine Anzahl von Theerfarbstoffen, welche aus verschiedenen Klassen ausgewählt waren, wurde nicht afficirt. Dagegen wurden Cochenillelösung, Blauholzabkochung, Lackmuslösung (diese nur wenig) und neutrale Indigocarminlösung gebleicht.

f) Der Geruch der Flüssigkeit war der oben erwähnte, an Jodoform erinnernde.

Zu quantitativen Versuchen fanden wir am besten geeignet eine neutrale Lösung von Indigocarmin. Um möglichst wenig von fremden Farbstoffen belästigt zu sein, bereiteten wir uns eine solche aus synthetischem (Bayer'schem) Indigo, welche übrigens für diesen Zweck doch keinen erheblichen Vorzug vor einer durch Neutralisiren von käuflichem Indigocarmin mit Soda erhaltenen Lösung zeigte. Jedenfalls muss dieselbe so weit verdünnt werden, dass der nach dem Ausbleichen der blauen Farbe hervortretende gelbe Ton nicht zu stark ist, weil sonst der Uebergang unmerklich wird; aber auch so gelang es nicht, eine Indiglösung direkt zur Messung der Bleichkraft unserer Jodkalklösung zu verwenden, weil die Entfärbung gegen das Ende hin ausserordentlich langsam erfolgte. Daher wurde folgendes indirekte, aber in seinen Grundlagen doch durchaus sichere Verfahren gewählt. Eine hinlänglich verdünnte Indiglösung wurde an jedem Versuchstage auf eine Chlorkalklösung gestellt, durch welche sie leicht und schnell ausgebleicht wurde; der Titre der Chlorkalklösung wurde stets zu gleicher Zeit durch eine genau normale Lösung von arsenigsauerm Natron nach Penot's Methode ermittelt. Eine abgemessene Menge der Jodkalklösung (bei unseren Versuchen stets 20 ccm) wurde nun mit einer überschüssigen, abgemessenen Menge der Indiglösung versetzt, eine Viertel-Stunde lang stehen gelassen um die Reaktion zu vollenden, dann Chlorkalklösung zugesetzt, bis das Blau in reines Gelb übergegangen war (bei grösserem Ueberschuss von Chlorkalk fielen die Resultate nicht gleichmässig aus, augenscheinlich durch Einwirkung von Chlorkalk auf die nicht blauen Farbstoffe) und sofort der kleine Ueberschuss an Chlorkalk durch Arsenlösung bestimmt. Die Resultate dieser Methode, welche vielleicht etwas complicirt erscheinen möchte, fielen fast immer recht gleichmässig aus.

Zur näheren Erläuterung sei hier die erste der Analysen unserer Jodkalklösung (am 29. Juni) ausführlich beschrieben. 20 ccm der

Lösung, versetzt mit 100 ccm Indiglösung (= 14.3 ccm Chlorkalklösung) brauchten 6.5 ccm Chlorkalklösung und dann 0.55 ccm Arsenlösung. Letztere war = 0.84 ccm des Chlorkalks, also war wirklich nur $6.5 - 0.84 = 5.66$ ccm Chlorkalk zurückgebraucht worden und $14.3 - 5.66 = 8.64$ ccm Chlorkalk entspricht der Menge der durch den Jodkalk gebleichten Indiglösung. Diese ist aber = 5.66 ccm der Zehntelnormal-Arsenlösung, = 0.0718 bleichendem Jod.

Bei einem zweiten Versuche brauchte man 6.9 ccm Chlorkalk — 0.8 ccm Arsen (= 1.22 ccm Chlorkalk), daher für den Jodkalk $14.3 - (6.9 - 1.22) = 8.62$ ccm Chlorkalk = 0.0717 g bleichendes Jod. Auch bei den folgenden Versuchen wurden stets zwei Analysen derselben Flüssigkeit gemacht.

Am nächsten Tage zeigten 20 ccm Jodkalklösung, welche Einheit auch bei allen folgenden Versuchen anzunehmen ist, = 0.0533 g bleichendes Jod, d. i. 25.5 pCt. Abnahme gegen den ersteren Tag. Eine mit Wasser verdünnte und eine Stunde lang gekochte Probe zeigte noch 0.0253 g, d. i. 52 pCt. der ungekochten Flüssigkeit.

Am 3. Juli fand sich nur eine Abnahme von 2 pCt., aber eine 2 Tage lang dem Sonnenlicht ausgesetzte Probe hatte 46 pCt. abgenommen. Für alle anderen Proben blieb die Lösung in dem vor Licht geschützten Raume aufbewahrt. Die Lösung hatte selbst am 9. Tage nur 35.7 pCt., am 23. Tage allerdings um 76 pCt. an bleichendem Jod gegenüber der frisch dargestellten abgenommen. Eine am 9. Tage vorgenommene Probe mit einer sieben Stunden lang heftig gekochten Lösung zeigte eine Abnahme von 53 pCt. gegenüber der ungekochten Lösung.

Der Gesamtgehalt der Lösung an Jod (ermittelt durch Reduktion mittelst der Kupferzinkkette) betrug nach zwei Versuchen 0.4900 — 0.4889, im Mittel 0.4894 g in 20 ccm. Hiervon war in der frisch bereiteten Lösung 0.0717 oder 14.6 pCt. als »bleichendes Jod« (CaOJ_2 oder $\text{CaO}_2\text{J}_2 + \text{CaJ}_2$) vorhanden: das übrige Jod war jedenfalls in dem Verhältnisse von 1 Molekül CaJ_2O_6 auf 5 Moleküle CaJ_2 vorhanden, wie es durch Zersetzung von 6CaOJ_2 entstehen muss, denn noch am letzten Tage zeigte die Titrierung der mit Schwefelsäure angesäuerten Flüssigkeit mittelst arsenigsauren Natrons ganz bestimmt, dass alles Jod durch verdünnte Säuren ausgeschieden wurde, wie es nur für $\text{CaJ}_2\text{O}_6 + 5\text{CaJ}_2$ oder für $\text{CaO}_2\text{J}_2 + \text{CaJ}_2$ möglich ist.

Aus diesen Versuchen kann man folgende Schlüsse ziehen:

Jod mit Kalkhydrat und Wasser bei gewöhnlicher Temperatur zusammengebracht, giebt, neben Jodcalcium und jodsaurem Kalk, eine

ganz beträchtliche Menge einer farblosen, schwach riechenden, bleichen Verbindung, welche jedenfalls ihrer völligen Analogie mit Chlorcalcium und der nur darauf stimmenden Resultate der Analyse zufolge als »Jodcalcium« angesehen werden muss und welcher die Formel CaOJ_2 oder $\text{Ca}(\text{OJ})_2 + \text{CaJ}_2$ zukommt. Dieselbe ist nicht entfernt so unbeständig, wie man es früher bei den bis dahin allein (immer nur qualitativ) untersuchten unterjodigsauren Alkalien angenommen hatte; sie verändert sich bei Lichtabschluss nur langsam, schneller allerdings im Sonnenlicht und beim Erhitzen, wird aber doch durch vielstündiges Kochen nur zur Hälfte zerstört, während Schönbein für sein unterjodigsaures Kali und Ammoniak »fast augenblickliche« Zersetzung beim Kochen behauptet, freilich ohne quantitative Beweise dafür beizubringen.

Zürich, Technisch-chemisches Laboratorium des Polytechnikums.

376. G. Vortmann: Zur Kenntniss des Kobaltsulfats.

(Aus dem chem. Laboratorium der Wiener Handelsakademie.)

(Eingegangen am 2. August.)

Von den Hydraten des Kobaltsulfats war bisher eine Verbindung mit 1 Molekül Wasser nicht bekannt. Eine solche habe ich vor mehreren Jahren zufälligerweise erhalten und ist es mir gelungen, dieselbe wieder darzustellen. Diese Verbindung ist schon desshalb interessant, weil sie sich in Wasser verhältnissmässig schwer auflöst, bedeutend schwerer, als das wasserfreie Kobaltsulfat.

Versetzt man die wässrige Lösung eines Kobaltsalzes mit concentrirter Schwefelsäure, so scheidet sich zunächst das von Fröhde¹⁾ aufgefundene Salz mit 4 Molekülen Krystallwasser ab; erhitzt man die Flüssigkeit mit dem Niederschlag auf einem Sandbade bis Schwefelsäuredämpfe entweichen, so entsteht die Verbindung mit 1 Molekül Wasser; die über dem Niederschlag befindliche concentrirte Schwefelsäure ist in der Wärme violett, in der Kälte blassroth gefärbt und enthält nur wenig Kobalt gelöst. Setzt man zur Kobaltlösung nicht so viel Schwefelsäure hinzu, dass sich das Hydrat mit 4 Molekülen Wasser abscheiden könnte und dampft dann ein, so erhält man die Verbindung mit 1 Molekül Wasser als deutlich krystallinisches Pulver. Sehr schön erhält man dieselbe auch, wenn man Purpurekobaltchlorid mit wenig Wasser und concentrirter Schwefelsäure versetzt, bis alles Salz gelöst ist und dann auf dem Sandbade einige Zeit auf 220° C.

¹⁾ J. B. 1866, 244.