

Die Abreise des Hrn. Odernheimer von Zürich verhindert uns, diese Versuche gemeinsam fortzusetzen, welche Hr. Odernheimer in Wiesbaden weiterführen und auf die Komen- und Pyromekonsäure ausdehnen wird.

Bekanntlich werden Chelidonsäure und die Säuren der Mekongruppe durch Ammoniak mit grosser Leichtigkeit in Pyrindinderivate verwandelt. Um so auffallender ist über verschiedenes Verhalten gegen Hydroxylamin, welches wohl geeignet erscheint, zur Aufklärung ihrer Constitution beizutragen.

Zürich, April 1884.

266. Moritz Traube: Ueber eine Reaktion auf Wasserstoffhyperoxyd.

(Eingegangen am 26. April.)

Die von Schoenbein entdeckte, ebenso empfindliche als charakteristische Reaktion auf Wasserstoffhyperoxyd mittelst Jodkalium- oder Jodzinkstärke und Eisenvitriol erfordert Neutralität der Lösung. Durch Anwesenheit freier Säure wird sie erheblich beeinträchtigt und bleibt in stark saurer Lösung und wenn sehr wenig Wasserstoffhyperoxyd zugegen ist, gänzlich aus.

Ich habe nun gefunden, dass die Reaktion auch in sehr sauren Lösungen nichts von ihrer Empfindlichkeit einbüsst, wenn eine geringe Menge Kupfervitriol zugegen ist. Fügt man zu 6—8 ccm einer auch nur Spuren von Wasserstoffhyperoxyd haltenden Lösung etwas Schwefelsäure und Jodzinkstärke, dann 1 bis höchstens 4 Tropfen einer 2procentigen Lösung von Kupfersulfat und zuletzt etwas ($\frac{1}{2}$ procentige) Eisenvitriollösung, so tritt sofort oder nach einigen Sekunden Bläuung ein.

Ein wesentlicher Vorzug dieser Reaktion liegt darin, dass sie eine der wenigen ist, mittelst deren man Spuren von Wasserstoffhyperoxyd auch in sauren Lösungen nachweisen kann. Man erspart dadurch das bei anderen Methoden nöthige und zeitraubende vorherige Neutralisiren der Lösung, das überdies, wenn viel Säure zugegen ist, mit beträchtlicher, die Empfindlichkeit der Reaktion schwächender Verdünnung der Lösung und sogar mit Zerstörung des Wasserstoffhyperoxyds durch die bei der Neutralisation frei werdende Wärme verknüpft

ist¹⁾. Die Reaktion ist anwendbar selbst bei Gegenwart von sehr viel Säure, z. B. von Schwefelsäure, die mit nur 2 Volumen Wasser verdünnt ist. Ist die Schwefelsäure noch concentrirter, so muss die Lösung verdünnt werden, da sie andernfalls schon an sich (auch bei Abwesenheit von Wasserstoffhyperoxyd) die Jodzinkstärke bläut.

Ist die auf Wasserstoffhyperoxyd zu prüfende Flüssigkeit alkalisch, so wird sie einfach mit verdünnter Schwefelsäure übersäuert.

Kaliumpermanganat ist allerdings auch ein treffliches Reagens auf Wasserstoffhyperoxyd in sauren Lösungen, aber nicht charakteristisch genug, weil es durch fast alle reducirenden Körper entfärbt wird.

Bei der oben beschriebenen Reaktion muss der sauren Wasserstoffhyperoxydlösung zunächst Jodkalium- oder Jodzinkstärke, hierauf Kupfersulfat und erst zuletzt die Eisenoxydullösung zugefügt werden. Setzt man das Kupfersulfat erst nach dem Eisenvitriol zu, so bleibt die Bläuung aus. In diesem Falle ist nämlich das Wasserstoffhyperoxyd durch das Eisenoxydulsalz bereits gänzlich zerstört, ehe das Kupfersalz in Wirksamkeit treten kann. Die Bläuung tritt in saurer Lösung nur dann ein, wenn Kupfersulfat und Eisenvitriol gleichzeitig auf Wasserstoffhyperoxyd und Jodzinkstärke einwirken²⁾.

Man hat bisher angenommen, dass sich lösliche Jodmetalle mit Kupfersulfat allemal unter Ausscheidung von Kupferjodür und Jod zersetzen. Dieser Vorgang findet jedoch (vergl. die folgende Mittheilung) in sehr verdünnter Lösung nicht statt, da sich hier lösliches Kupferjodid ohne Ausscheidung von Jod bildet. Aus diesem löslichen Kupferjodid wird Jod erst auf Zusatz von Wasserstoffhyperoxyd und Ferrosulfat frei und zwar nicht nur in neutraler, sondern auch in saurer Lösung. Auf Bildung dieses Kupferjodids beruht der Einfluss des Kupfervitriols bei dem Nachweis von Wasserstoffhyperoxyd in saurer Lösung mittelst Jodzinkstärke und Eisenvitriol. Selbstverständlich darf bei der angegebenen Prüfungsmethode nur sehr wenig Kupfersulfat zugesetzt werden, da eine grössere Menge

¹⁾ Um saure, wasserstoffhyperoxydhaltige Flüssigkeiten verhältnissmässig bequem und rasch zu neutralisiren, wende ich folgendes Verfahren an: Nachdem man der Lösung etwas schwefelsaures Zink als Indicator zugesetzt hat, fügt man kohlen-saures Natron bis zu eintretender Trübung (durch ausgeschiedenes kohlen-saures Zink) hinzu. Der Neutralisationspunkt wird, selbst wenn man etwas mehr Natriumcarbonat zugefügt hat, nicht überschritten, so lange nicht alles Zink ausgefällt ist.

²⁾ Das Wasserstoffhyperoxyd wird also auch in saurer Lösung durch Eisenvitriol sofort zerstört. Schönbein suchte irriger Weise das Ausbleiben der Bläuung der Jodkaliumstärke durch Wasserstoffhyperoxyd und Eisenvitriol in saurer Lösung durch die Annahme zu erklären, dass Wasserstoffhyperoxyd durch Säuren vor der Einwirkung des Eisenvitriols geschützt werde.

des Kupfersalzes aus Jodzinkstärke schon an sich Jod ausscheidet und dieselbe bläut. Hat man nur wenig Kupfersulfat zugesetzt (auf 6 bis 8 ccm der Probe höchstens 4 Tropfen einer 2procentigen Lösung), so ist die im Eingang beschriebene Reaction völlig sicher und es tritt Bläuung des Stärkekleisters erst auf Zusatz eines Eisenoxydulsalzes und nur bei Anwesenheit von Wasserstoffhyperoxyd ein. Ist Wasserstoffhyperoxyd nicht zugegen, so bleibt die [Probe auch nach Zusatz von Eisenvitriol dauernd farblos.

Breslau, im April 1884.

267. Moritz Traube: Ueber Kupferjodid.

(Eingegangen am 26. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Man hat bisher angenommen, dass Kupferjodid nicht existenzfähig ist und sich sofort in Kupferjodür und Jod zersetzt. Ich habe aber gefunden, dass beim Zusammentreffen von Jodkalium oder Jodzink mit Kupfersulfat die Ausscheidung von Jod und Kupferjodür bei einem gewissen Grade der Verdünnung nur sehr langsam, bei grosser Verdünnung überhaupt nicht mehr stattfindet. Lässt man eine 1procentige Lösung von Kupfersulfat zu einer 1procentigen Lösung von Jodkalium zutreten, so erfolgt Trübung erst in einigen Secunden und ist die Lösung des Jodkaliums nur $\frac{1}{3}$ procentig, erst in ungefähr 10 Minuten.

$\frac{1}{4}$ procentige Lösung von Jodkalium bleibt auf Zusatz von 1procentigem Kupfersulfat überhaupt ungetrübt, wird aber nach 1 Stunde schwach gelblich, was auf schwache Jodausscheidung hinweist, die in der That durch Bläuung von Stärkelösung nachgewiesen werden kann.

Ist endlich die Jodkaliumlösung nur $\frac{1}{20}$ procentig, so bleibt sie auf Zusatz 1procentiger Kupfersulfatsolution dauernd ungetrübt und giebt auch nach 24 Stunden mit Stärkekleister keine Spur von Bläuung. Auch auf Zusatz verdünnter Schwefelsäure wird hier kein Jod frei. Bringt man eine Lösung von 0.4 g Jodkalium in 400 ccm Wasser mit 0.3 g krystallisirtem Kupfervitriol ($\text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$), ebenfalls in 400 ccm Wasser gelöst, zusammen¹⁾, so erhält man eine fast farblose, nur in dicker Schicht schwache Grünfärbung zeigende, klare Lösung, die weder freies Jod noch Kupferjodür enthält und lediglich die Re-

¹⁾ Die angegebenen Mengen entsprechen dem Verhältniss von 2 Molekülen Jodkalium auf 1 Molekül krystallisirtem Kupfervitriol, die in concentrirter Lösung alles Kupfer als Kupferjodür ausscheiden.

