

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.

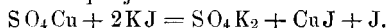
(Eingegangen am 26. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

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.



aktionen der Kupferoxydsalze zeigt, blauen Niederschlag mit Kali, rothbraunen mit Ferrocyankalium. Diese Reaktionen behält sie auch dann bei, wenn man ihr einen Ueberschuss von 0.05 g Jodkalium in 100 ccm Wasser gelöst, zugesetzt hat.

Selbst eine Mischung concentrirter Lösungen von Jodkalium und Kupfervitriol, aus der sich bereits Kupferjodür und Jod ausgeschieden hat, wird auf Zusatz einer genügenden Wassermenge, unter Verschwinden des Kupferjodürs und des freien Jods wieder völlig klar. Es dauert aber viele Stunden, ehe die letzten Spuren freien Jods so weit verschwunden sind, dass durch Stärkelösung keine Bläuung mehr erfolgt.

Offenbar beruhen die angegebenen Erscheinungen darauf, dass sich bei Einwirkung löslicher Jodmetalle auf Kupfersulfat zunächst lösliches Kupferjodid bildet, das in festem Zustande nicht existirt und sich nur in verdünnten Lösungen unzersetzt erhält, in weniger verdünnten aber in Kupferjodür und Jod zerfällt, und zwar um so rascher, je concentrirter die Lösung ist. Bei Zusatz genügender Wassermenge regenerirt es sich wieder aus seinen Zersetzungsprodukten.

Um die Existenz des Kupferjodürs direkt zu erweisen, prüfte ich das Verhalten reinen Kupferjodürs gegen Jod. Einer gesättigten Lösung von Jod in reinem Wasser wurde überschüssiges Kupferjodür zugesetzt. Einige Secunden¹⁾ damit geschüttelt, hatte die Jodlösung ihre gelbe Farbe eingebüsst und es hatte sich eine farblose Lösung von Kupferjodid gebildet. Eine concentrirtere, schwach grünliche Lösung von Kupferjodid erhält man, indem man überschüssiges Kupferjodür mit Wasser und Jod in der Wärme digerirt bis alles Jod gelöst ist und dann so viel Wasser zusetzt, bis sie von Stärkekleister nicht mehr geklärt wird. Die abfiltrirte Kupferjodidlösung zeigt folgende Reaktionen:

Sie röthet Lakmus sehr schwach, wird durch Kochen zunächst nicht verändert, verliert aber beim Eindampfen Jod und lässt Kupferjodür zurück. Durch Silbernitrat wird sie zunächst nur opalisirend und scheidet erst nach mehreren Stunden einen gelatinösen Niederschlag ab; die opalescirende Flüssigkeit wird aber sofort flockig

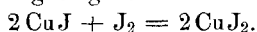
¹⁾ Die Bindung des Jods geht hier sehr rasch vor sich, weil dasselbe auf einen Ueberschuss von Kupferjodür einwirkt. Das aus concentrirten Lösungen von Jodkalium und Kupfersulfat sich ausscheidende Gemenge von Kupferjodür und Jod dagegen geht bei Verdünung mit Wasser, wie vorher erwähnt, erst nach vielen Stunden vollständig in Kupferjodid über, weil hier genau nur so viel Moleküle Kupferjodür vorhanden, als zur Bindung des freien Jods erforderlich sind und das Zusammentreffen der zu einander gehörigen Moleküle der beiden Körper lange Zeit beansprucht.

gefällt, wenn man noch Ammoniak oder Salpetersäure zusetzt. Im Uebrigen giebt das Kupferjodid, wie bereits erwähnt, dieselben Reaktionen, wie die Kupferoxydsalze.

Sie bläut ferner Stärkelösung direkt nicht, wohl aber auf Zusatz von Eisenvitriol und Wasserstoffhyperoxyd, selbst wenn nur Spuren des letzteren vorhanden sind.

Diese Bläuung tritt auch in sehr **stark sauren Lösungen** ein, und selbst wenn die Kupferjodidlösung sehr verdünnt ist. Durch diese letztere, auch in stark sauren Lösungen auftretende Reaktion unterscheidet sich das Kupferjodid von anderen löslichen Jodmetallen, die in sauren Lösungen, bei Anwesenheit sehr geringer Mengen von Wasserstoffhyperoxyd, Stärkeabkochung auf Zusatz eines Eisenoxydsulzates nicht bläuen. Damit ist der in der vorangehenden Notiz beschriebene Einfluss des Kupfervitriols bei der Reaktion auf Wasserstoffhyperoxyd erklärt. Er beruht einfach auf der Bildung des bisher unbekanntes Kupferjodids.

Was die Zusammensetzung des nur in Lösung existirenden Kupferjodids betrifft, so kann dieselbe füglich nur der Formel CuJ_2 entsprechen, denn der Niederschlag, der sich aus concentrirten Lösungen von Kupfersulfat und Jodkalium abscheidet und bekanntlich auf 1 Molekül Jod 2 Moleküle Kupferjodür enthält, löst sich, wie oben angegeben, auf Zusatz von Wasser wieder auf, indem die beiden Körper eine chemische Verbindung eingehen.



Indess hielt ich eine Analyse der durch Digeriren von Kupferjodür mit Jod in Wasser gewonnenen reinen Lösung des Kupferjodids nicht für überflüssig.

1. Das Kupfer wurde durch Kali und aus dem angesäuerten Filtrat das Jod durch Silbernitrat ausgefällt.

100 ccm der Kupferjodidlösung gaben 0.0199 g Kupferoxyd oder 0.01515 g Kupfer und 0.118 g Jodsilber oder 0.06377 g Jod, enthielten demnach 0.0789 g CuJ_2 , worin

	Ber. für CuJ_2	Gefunden
Cu	19.87	19.20 pCt.
J	80.13	80.80 »

2. Dass 100 ccm der Lösung in der That die eben ermittelte Menge Kupferjodid enthielten, wurde noch in folgender Weise bestätigt: 50 ccm der Lösung wurden eingedampft. Hierbei musste das Jodid, das in trockenem Zustande nicht bestehen kann, unter Verflüchtigung der Hälfte des Jodgehalts, in Kupferjodür übergehen. Nach dem Trocknen bei 100° war der Rückstand noch gelb und wurde auf 190° erhitzt, um den letzten Rest von Jod zu verjagen. Das fast ungefärbte Kupferjodür wog nunmehr 0.024 g, woraus sich der Gehalt an

Kupferjodid in 100 ccm der Lösung auf 0.080 g berechnet, was mit dem Ergebniss der vorigen Analyse (0.0789 g) nahe übereinstimmt.¹⁾

Die Existenz eines Kupferjodids (CuJ_2) in wässriger Lösung ist somit erwiesen. Dass das Bestehen dieser Verbindung an eine bestimmte, und zwar beträchtliche Wassermenge geknüpft ist, und dass Kupferjodür und Jod nur bei Anwesenheit einer gewissen Wassermenge sich mit einander verbinden, ist eine ebenso bemerkenswerthe wie vorläufig unerklärliche Erscheinung.

Breslau, im April 1884.

268. A. Lipp: Ueber Indol.

(Eingegangen am 28. April.)

Das Indol beansprucht sowohl wegen seiner Beziehung zu den Körpern der Indigogruppe, als auch wegen seines Auftretens unter den Zersetzungsprodukten des Eiweisses ein besonderes Interesse.

Baeyer²⁾ hat dasselbe zuerst durch Destillation von Oxindol sowie eines Reduktionsproduktes des Indigos mit Zinkstaub erhalten und genauer beschrieben.

Später wurde dann von Nencki³⁾ sein Vorkommen bei der Pankreasverdauung verschiedener Eiweissarten constatirt. Kühne⁴⁾ sowie Engler und Jahnke⁵⁾ erhielten beim Schmelzen von Eiweiss mit Aetzkali eine indolartige Substanz, die von Nencki⁶⁾ als ein Gemenge von Indol und Skatol erkannt wurde.

Brieger⁷⁾ fand es in den menschlichen Exkrementen und Tappeiner⁸⁾ im Darmkanale verschiedener Pflanzenfresser.

Gleichzeitig sind auch verschiedene künstliche Bildungsweisen desselben aufgefunden worden: so bemerkten Baeyer und Emmerling⁹⁾ das Auftreten des Indols beim Erhitzen der Orthonitrozimtsäure mit Aetzkali und Eisenfeile, Morgan¹⁰⁾ beim Schmelzen des Carbostryils mit Aetzkali.

¹⁾ Die Analysen wurden von Hrn. Dr. Hermann Traube ausgeführt.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. Suppl. 7, 56.

³⁾ Diese Berichte VII, 1593 und VIII, 337.

⁴⁾ Diese Berichte VIII, 206.

⁵⁾ Diese Berichte IX, 1411.

⁶⁾ J. pr. Chem. [2] 17, 98.

⁷⁾ J. pr. Chem. [2] 17, 133.

⁸⁾ Diese Berichte XIV, 2382.

⁹⁾ Diese Berichte II, 680. Vergleiche auch Beilstein und Kuhlberg, Ann. Chem. Pharm. 163, 141.

¹⁰⁾ J. f. Chem. 1877, 788.