Chemische Mittheilungen

Autor(en): **Schönbein, C.F.**

Objekttyp: **Article**

Zeitschrift: **Verhandlungen der Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft = Actes de la Société Helvétique des Sciences Naturelles = Atti della Società Elvetica di Scienze Naturali**

Band (Jahr): **34 (1849)**

PDF erstellt am: **28.05.2024**

Persistenter Link: https://doi.org/10.5169/seals-89814

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.
Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.
Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Ein Dienst der *ETH-Bibliothek*
ETH Zürich, Rämistrasse 101, 8092 Zürich, Schweiz, www.library.ethz.ch

http://www.e-periodica.ch

Beilage 14.

Chemische Mittheilungen

von

C. F. Schönbein.

Versuche, in der Absicht angestellt, den Einfluss näher kennen zu lernen, welchen gewisse chemische Vergesellschaftungen des Sauerstoffs sowohl auf das Oxydationsvermögen als das Voltaische Verhalten dieses Körpers ausüben, haben mich zur Ermittlung einer Reihe von Thatsachen geführt, welche meines Wissens neu und nicht ohne alles Interesse sind, wesshalb auch einige derselben in nachstehenden Aufsätzen beschrieben werden sollen.

I.

Ueber die Zersetzung des Jodkaliums auf trockenem Wege.

Dieses Salz wird auf trockenem Wege unter Jodausscheidung durch folgende Substanzen zerlegt:

1. Durch die Metallsäuren mit fünf Atomen Sauerstoffes.

a. *Arsensäure.* Schon beim Zusammenreiben der wasserfreien Säure mit dem trockenen Jodsalz wird einiges Jod frei, indem sich die Masse braungelb färbt, und reichlichst entbinden sich Joddämpfe aus dem Gemeng bei erhöhter Temperatur unter Bildung arsensauren Kalks und arsenigter Säure, gemäss der chemischen Gleichung $_3AsO^5 + {}_2KJ = {}_2\dot{K}\dot{\dot{A}}s + AsO^3 + {}_2J$. Erreicht die Temperatur nicht den Verdampfungsgrad von AsO^3, so sublimirt sich nur Jod, sonst noch arsenigte Säure. Uebrigens zersetzt auch die wässerige Lösung der Arsensäure in der

Wärme ziemlich lebhaft das Jodkalium, natürlich ebenfalls unter Jodentbindung und Bildung von arsensaurem Kali und arsenigter Säure.

b. *Antimonsäure.* Ein wasserfreies Gemeng dieser Säure und des Jodkaliums stösst bei höherer Temperatur dicke Joddämpfe aus, ohne Zweifel unter Bildung antimonsauren Kalis und Antimonoxyds.

2. Durch die Metallsäuren mit *drei* Atomen Sauerstoffes.

a. *Chromsäure.* Schon in der Kälte scheidet sich beim Vermengen der trockenen Säure mit Jodkalium Jod ab, und bei mässiger Erhitzung werden dicke Jodqualme entbunden unter Bildung von Kalichromat und Chromoxyd.

b. *Kalibichromat.* Dieses Salz wirkt wie die freie Chromsäure auf das Jodkalium ein, denn ein inniges Gemenge beider Substanzen lässt schon in der Kälte eine merkliche Menge Jodes fahren, und es qualmen aus demselben bei einer Temperatur, die noch weit unter der dunkeln Rothglut liegt, die dicksten Joddämpfe auf. $_5\dot{K}\dddot{C}r^2 + {}_3KJ$ setzen sich hiebei in $_8\dot{K}\dddot{C}r + Cr^2O^3 + {}_3J$ um, wesshalb drei Gewichtstheile des Bichromates völlig hinreichen, um das in zwei Gewichtstheilen Jodkaliums enthaltene Jod abzutrennen. Der bei dieser Reaction erhaltene Rückstand ist eine schmutzige grüne Masse, welche an das Wasser einfach chromsaures Kali abgibt unter Zurücklassung von Chromoxyd.

Im Kalibichromat besitzen wir somit ein ebenso einfaches als nettes Mittel, Jod auf trockenem Wege aus dem Jodkalium zu gewinnen. Wie man leicht begreift, ist diese zierliche Methode der Joddarstellung keineswegs kostspielig, da der volle Werth des angewendeten Bichromats wieder in dem einfach chromsauren Kali und Chromoxyd gewonnen wird.

c. *Molybdänsäure.* Die trockene Säure scheidet schon in der Kälte aus dem gleichbeschaffenen Jodsalz einiges Jod, und reichlich bei mässiger Erwärmung ab, ohne Zweifel unter Bildung molybdänsauren Kalis und Molybdänoxyds.

d. *Wolframsäure.* Diese Substanz verhält sich wie Molybdänsäure.

e. *Vanad- und Tantalsäure.* Ich habe zwar mit diesen Säuren, welche mir in diesem Augenblick nicht zu Gebote stehen, noch keine Versuche angestellt, zweifle aber nicht, dass sie aus dem Jodkalium das Jod abscheiden werden unter Bildung vanad- und tantalsauren Kalis und Erzeugung niedrigerer Oxydationsstufen des Vanads und Tantals.

3. Durch die Metallsäuren mit *zwei* Atomen Sauerstoffes.

a. *Zinnsäure.* Sowohl die beiden künstlich bereiteten isomeren Modifikationen der Zinnsäure, als auch der in der Natur vorkommende Zinnstein, innig mit Jodkalium gemengt, scheiden aus diesem Salz in der Hitze Jod ab, wahrscheinlich unter Bildung von Kalistannat und Zinnoxydul.

b. *Titansäure.* Wie voransteht.

c. *Uransäure.* Ebenso.

4. Durch Säuren mit metalloidischen Grundlagen.

a. *Phosphorsäure.* Beim Eintragen vollkommen trockenen und feingepulverten Jodkaliums in geschmolzene wasserfreie Phosphorsäure findet eine stürmische Jodentwicklung statt, und wird diese Arbeit im offenen Platintiegel vorgenommen, so kommt dabei eine Flamme zum Vorschein, welche, durch die gleichzeitig sich entbindenden Joddämpfe gesehen, eine carmoisinrothe Färbung hat und nur kurze Zeit andauert. Auch das geschmolzene Phosphorsäurehydrat ($HO + PO^5$) scheidet reichlich Joddämpfe aus dem Jodkalium ab, unter der oben erwähnten Flammenerscheinung, wobei jedoch auch ziemlich viel Jodwasserstoff auftritt.

Würde die wasserfreie Phosphorsäure wie die ihr ähnliche Arsensäure auf Jodkalium einwirken, so setzten sich in der Hitze $_3PO^5 + {}_2KJ$ in $_2\dot{K}\dddot{P} + PO^3 + {}_2J$ um, und rührte die im Platintiegel erscheinende Flamme von der Verbrennung der entstandenen und in der Hitze dampfförmig gewordenen phosphorichten Säure her.

b. *Kieselsäure.* Ein inniges Gemeng chemisch reiner Kieselsäure und Jodkaliums entbindet bei höherer Temperatur sichtbare Joddämpfe, vorausgesetzt jedoch, atmosphärische Luft oder Sauerstoffgas stehen mit der erhitzten Masse in Berührung.

Ohne Erfüllung dieser Bedingung keine Jodentwicklung.

Von der Richtigkeit dieser Angabe überzeugt man sich, indem man durch eine Glasröhre, gefüllt mit dem besagten Gemenge Kohlensäure, Wasserstoff oder Stickstoff strömen lässt, während die Röhre stark erhitzt wird. Unter diesen Umständen kommt keine Spur freien Jodes zum Vorschein; verwechselt man aber die genannten Gase mit atmosphärischer Luft oder Sauerstoffgas, so wird Jod um so lebhafter ausgeschieden, je höher die Temperatur des Gemenges ist, und es wird kaum der ausdrücklichen Bemerkung bedürfen, dass sich unter diesen Umständen ein Kalisilikat bildet.

c. *Borsäure.* Sie verhält sich ähnlich der Kieselsäure.

Aus diesen Thatsachen erhellt, dass freie Kieselsäure oder Borsäure in Berührung mit Jodkalium und Sauerstoffgas bei höherer Temperatur den letztern bestimmt, sich mit dem Kalium des Jodsalzes zu verbinden, um ein Silikat oder Borat zu bilden; wie umgekehrt freies Kali in Berührung mit Mangan oder Chrom und Sauerstoffgas die Umwandlung dieser Metalle in Säuren verursacht.

Ich brauche wohl nicht zu sagen, dass alle die obengenannten Metallsäuren nebst der Phosphorsäure auch bei völligem Luftabschluss das Jodkalium unter Jodabscheidung und Bildung von Kalisalzen zerlegen, woraus sich ergibt, dass das Kalium des Jodsalzes durch einen Theil des in diesen Säuren enthaltenen Sauerstoffes oxydirt wird, wie diess übrigens auch schon das Auftreten der niedrigeren Oxydationsstufen der metallischen Radikale besagter Säuren, z. B. der arsenigten Säure, des Chromoxyds u. s. w. zeigt.

5. Durch Eisensalze.

a. *Eisenchlorid.* Aus einem wasserfreien Gemeng dieses Salzes und Jodkaliums wird schon in der Kälte ziemlich viel Jod

frei und entbinden sich bei mässiger Erwärmung die dicksten Joddämpfe unter Bildung von Eisenchlorür und Chlorkalium. Eine möglichst concentrirte Eisenchloridlösung fällt aus einer gleichbeschaffenen Jodkaliumlösung einen grossen Theil des Jodes in krystallinischer Beschaffenheit aus, wobei natürlich ebenfalls Eisenchlorür und Chlorkalium entsteht, gemäss der chemischen Gleichung $Fe^2 Cl^3 + KJ = {}_2FeCl + KCl + J$. Nach diesen Angaben ist die Bemerkung fast überflüssig, dass ein Eq. Eisenoxydes mit einem Eq. Jodkaliums vermengt und mit drei Eq. Salzsäure übergossen, bei hinreichend langer Erwärmung in zwei Eq. Eisenchlorürs ein Eq. Chlorkaliums und ein Eq. freien Jodes sich umsetzen.

b. *Eisenoxydsulfat.* Das trockene sogenannte neutrale schwefelsaure Eisenoxyd $\dddot{F}e + \dddot{S}^3$ macht schon in der Kälte aus dem Jodsalze einiges Jod frei, und aus einem innigem Gemenge beider Salze steigen bei mässiger Erwärmung dicke Jodqualme auf, ohne dass hiebei schweflichte Säure sich entbände. Ein Gemeng von einem Eq. Eisenoxydes und einem Eq. Jodkaliums mit drei Eq. Schwefelsäure übergossen, die zuvor stark mit Wasser verdünnt worden und für sich allein kein Jod mehr aus dem Jodkalium auszuscheiden vermag, entbindet bei der Siedhitze reichliche Joddämpfe, und hören diese auf zu erscheinen, so enthält der Rückstand nur schwefelsaures Eisenoxydul und Kalisulfat. Hieraus erhellt, dass $Fe^2O^3 + {}_3SO^3 + KJ$ sich in ${}_2\dot{F}e\dddot{S} + \dot{K}\dddot{S} + J$ umsetzen und zum Behufe der Jodabscheidung des Jodes aus dem Jodkalium eben so gut Eisenoxyd als Braunstein angewendet werden kann.

c. *Eisenoxydsalze überhaupt.* Alle von mir bis jetzt geprüften Eisenoxydsalze, wie z. B. das Phosphat, Arseniat, verhalten sich gegen Jodkalium ähnlich dem Eisenchlorid oder Eisenoxydsulfat, d. h. sie alle machen aus dem Jodsalz in der Wärme reichlich Jod frei unter Bildung von Eisenoxydul- und Kalisalzen.

d. *Kaliumeisencyanid.* Ein inniges Gemeng des trockenen Cyanides und gleichbeschaffenen Jodkaliums dampft schon in

der Kälte einiges Jod aus, und entwickelt bei der Siedhitze des Wassers sichtbare Joddämpfe. Bei merklich höherer Temperatur wird kein Jod mehr frei und finden Reaktionen statt, die ich noch nicht näher ermittelt habe. Innerhalb gewisser Temperaturgrenzen dürfte das Cyanid auf das Jodsalz so einwirken, dass sich $_3KCy + Fe\,^2Cy^3 + Ky$ in $_2(_2KCy + FeCy) + J$ umsetzen.

6. *Durch Kupferoxydsalze.* Es ist bekannt, dass in Wasser gelöste Kupferoxydsalze durch K J so zersetzt werden, dass Kalisalze nebst Halbjodkupfer entstehen und Jod frei wird. Nach meinen Erfahrungen scheiden auch die wasserfreien und festen Kupferoxydsalze, wovon selbst das Carbonat keine Ausnahme macht, schon in der Kälte Jod aus dem trockenen Jodkalium ab, wie diess das Blauwerden des Stärkekleisters beweist, den man an Papierstreifen in Gefässe aufhängt, worin sich das Gemeng irgend eines Kupferoxydsalzes und Jodkaliums befindet. Aus derartigen Gemengen entwickeln sich bei der Siedhitze des Wassers sichtbare Joddämpfe, und dicke Qualme desselben bei einer Temperatur, die noch ziemlich weit von der dunkeln Rothgluth entfernt ist. Kupferchlorid und Kupferoxydsulfat eignen sich zu diesen Versuchen am besten. Die hiebei gewonnenen Rückstände habe ich noch nicht näher untersucht.

Es bedarf wohl kaum der ausdrücklichen Angabe, dass es ausser dem Jodkalium noch manche andere Jodmetalle gibt, welche sich durch die oben angegebenen Mittel unter Jodabscheidung zerlegen lassen; ebenso ist nicht daran zu zweifeln, dass auch noch andere als die erwähnten metallischen Sauerstoffverbindungen zersetzend auf das Jodkalium einwirken, wie ich diess in Bezug auf einige Oxyde in einem Nachtrag zeigen werde.

Zum Schlusse noch eine Bemerkung. Da für mich das Jodkalium eine kalihaltige Verbindung und das Jod ein Superoxyd ist, so muss ich natürlich die oben angeführten Thatsachen anders erklären, als diess die herrschende Theorie thut und als ich es selbst im voranstehenden Aufsatze gethan. Ueberall wo diese Theorie das Kalium oxydirt werden lässt, findet nach der ältern

Hypothese, die ich für die richtige halte, eine Oxydation des Jodiumoxydes zu Superoxyd, oder zu dem statt, was wir heute Jod nennen.

II.

Ueber die Zersetzung des Bromkaliums auf trockenem Wege.

Da die Zersetzungsverhältnisse dieser Verbindung denjenigen des entsprechenden Jodsalzes sehr ähnlich sind, so kann ich mich kurz fassen in den Angaben über die Umstände, unter welchen aus dem Bromkalium auf trockenem Wege Brom abgeschieden wird. Alle oben genannten Metallsäuren und Salze entbinden mehr oder minder reichlich Brom bei Anwendung von Wärme, und da dieser Körper inniger als das Jod an die metallischen Radikale gebunden ist, so folgt hieraus, dass die Bromentbindung aus den Brommetallen durch die oben angegebenen Mittel nicht so leicht bewerkstelligt wird, als die Jodentwicklung aus den Jodmetallen. Als die bequemsten Mittel zur Abtrennung des Broms vom Bromkalium auf trockenem Wege dienen das Kalibichromat und das Eisenchlorid, welches letztere auch im aufgelösten Zustande dazu benützt werden kann, aus Bromkalium das Brom durch Destillation zu gewinnen.

Was das geschmolzene Phosphorsäurehydrat betrifft, so entwickelt dasselbe aus dem genannten Bromsalz wenig freies Brom und viel Bromwasserstoff; und mit Kiesel- oder Borsäure das Bromkalium unter Beisein von Sauerstoffgas auch noch so stark erhitzt, vermochte ich kaum Spuren von freiem Brom zu erhalten.

III.

Ueber die Zersetzung einiger Chlormetalle auf trockenem Wege.

Da unter den drei sogenannten Salzbildern, Jod, Brom und Chlor das letztere mit den Metallen die innigsten Verbindungen eingeht, so folgt hieraus, dass diese Chloride ihrer Zersetzung auf trockenem Wege auch den grössern Widerstand entgegensetzen werden. Chlorkalium oder Chlornatrium mit irgend einer der oben genannten, das Jod- und Bromkalium zersetzenden

Substanzen gemengt, lassen selbst bei starker Erhitzung kein Chlor fahren, wohl aber die Chloride des Bariums, Strontiums, Calciums, Magnesiums und wahrscheinlich noch einiger anderer Metalle. Zu einer solchen Chlorabscheidung eignet sich nach meinen Erfahrungen am besten das Kalibichromat. Aus einem innigen und vollkommen trockenen Gemeng dieses Salzes und Chlorcalciums entwickelt sich bei höherer Temperatur eine merkliche Menge Chlorgases unter Bildung einfach chromsauren Kalis und Kalkes, nebst Chromoxyd.

Wie es scheint, zeigen ein solches Verhalten alle diejenigen Chloride, welche an der Luft erhitzt, einiges Chlor fahren lassen, indem ein Theil ihres Metalles durch den Sauerstoff der atmosphärischen Luft oxydirt wird.

IV.

Ueber einige desoxydirende Wirkungen der Kohle.

1. Schüttelt man auch nur einige Augenblicke gewöhnliches Kohlenpulver mit einer wässerigen Lösung vollkommen reinen Eisenchlorides, so wird diese, wenn filtrirt, durch Kaliumeisencyanid auf's Tiefste gebläut, was beweist, dass unter den angeführten Umständen Eisenchlorür ensteht. Behandelt man eine gegebene Menge besagter Chloridlösung lange genug mit hinreichend viel Kohlenpulver, so wird alles Chlorid in Chlorür verwandelt. Je feiner die Kohle zertheilt ist, desto rascher erfolgt diese Veränderung, wesshalb geglühter Kienruss viel wirksamer sich verhält als gewöhnliches Kohlenpulver. Es verdient bemerkt zu werden, dass selbst gepulverte Koaks eine gleiche Wirkung auf das Eisensalz hervorbringen.

2. In Wasser gelöstes schwefelsaures, salpetersaures und essigsaures Eisenoxyd werden durch Schütteln mit Kohlenpulver vollständig in Oxydulsalze verwandelt, woraus wohl zu schliessen ist, dass alle in Wasser oder irgendwie gelösten Eisenoxydsalze schon in der Kälte sich durch Kohle in Oxydulsalze überführen lassen.

Hinsichtlich des Verhaltens der Kohle zu der Eisenoxydnitratlösung dürfte noch folgende Angabe am Orte sein. Ist die Lösung so verdünnt, dass sie hellgelbbraun erscheint und hat man dieselbe einige Minuten mit Kohlenpulver geschüttelt, so sieht das Filtrat viel dunkler aus, als die ursprüngliche Lösung. Nach einer abermaligen kurzen Behandlung mit frischer Kohle fällt die Färbung der Lösung noch dunkler aus und nach einer dritten oder vierten Operation der gleichen Art wird die Flüssigkeit beinahe farblos erscheinen, in welchem Falle sie dann keine Spur von Eisenoxydsalz mehr, sondern nur Oxydulsalz enthält. Diese Verdunkelung der Farbe rührt davon her, dass die Kohle der Eisenoxydsalzlösung nicht nur Sauerstoff, sondern gleichzeitig auch etwas Salpetersäure entzieht, was Bildung von basisch salpetersaurem Eisenoxyd, d. h. besagte Verdunkelung zur Folge hat.

3. Wird die Lösung des Kaliumeisencyanids auch nur einige Augenblicke mit gewöhnlichem Kohlenpulver geschüttelt, so bläut sich die filtrirte Flüssigkeit mit Eisenchlorid oder irgend einer andern oxydulfreien Eisenoxydsalzlösung schon merklich stark. Die gleiche Cyanidlösung lange genug mit einer hinreichenden Menge Kohlenpulver geschüttelt, verändert sich so, dass sie mit gelösten Eisenoxydsalzen reichliche tiefblaue Niederschläge liefert oder bei ihrer Verdampfung einen reichlichen Rückstand lässt, den ich noch nicht näher untersucht habe, der aber dem grössten Theile nach aus Kaliumeisencyanür zu bestehen scheint.

Betrachtete man das gelöste Kaliumeisencyanid als ein Doppelsalz, aus blausaurem Kali und blausaurem Eisenoxyd zusammengesetzt, und das gelöste Kaliumeisencyanür als blausaures Eisenoxydulkali, so würde die erwähnte Wirkung der Kohle aus der Annahme einer Umwandlung des Eisenoxyds in Eisenoxydul sich erklären lassen.

4. Quecksilberchloridlösung lange genug mit einer hinreichenden Menge Kohlenpulver geschüttelt, wird geschmacklos und unfähig, mit Kali Quecksilberoxyd zu liefern. Es verwandelt sich unter diesen Umständen das Quecksilberchlorid in Chlorür.

5. Eine verdünnte Lösung völlig oxydulfreien Quecksilberoxydulnitrates auch nur einige Augenblicke mit Kohlenpulver geschüttelt und dann filtrirt, trübt sich, mit Salzsäure oder Kochsalzlösung versetzt, schon ziemlich stark, was von gefälltem Quecksilberchlorür herrührt und welche Thatsache beweist, dass die Kohle selbst in der Kälte einen Theil des salpetersauren Quecksilberoxyds augenblicklich in Oxydul verwandelt. Indem ich die gleiche Quecksilberoxydnitratlösung drei oder vier Male mit frischen Portionen Kohlenpulvers rasch hintereinander schüttelte, gelangte ich dahin, im Laufe einer Viertelstunde ein von Oxyd völlig freies Oxydulsalz zu erhalten. Diese Eigenschaft der Kohle lässt sich dazu benutzen, lösliche Quecksilberoxydulsalze von einer etwaigen Beimischung von Oxydsalz zu befreien.