Zur Kenntniss des Jodes und der Farbe der Jodlösungen;

von

Wilhelm Vaubel.

Bei meinen Untersuchungen über die Einwirkung des Jodes auf die Phenole¹⁾ machte ich eine Beobachtung, die wohl verdient, näher beschrieben zu werden, und über die, soweit ich unterrichtet bin, bisher noch nichts veröffentlicht worden ist. Wenn man nämlich festes Jod in Wasser einträgt, in welchem sich eine geringe Menge Phenol befindet, so überzieht sich die vorher metallglänzende Oberfläche des Jodes mit einer dünnen matten Schicht, die wahrscheinlich aus einem Anlagerungsprodukt des Phenols an Jod besteht, und die das Jod in einen inactiven Zustand versetzt. Das so behandelte Jod löst sich, soweit seine Oberfläche derartig umgewandelt ist, nur schwierig in Natronlauge, sowie in organischen Lösungsmitteln. Besonders die Carbonsäure zeigt sich in dieser Weise activ, während andere untersuchte Phenole, sowie andere organische Substanzen dies in geringerem Grade thun. Da nur minimale Mengen Phenol zur Umwandlung nothwendig sind, so kann auch die angelagerte Schicht nur äusserst gering sein und somit dem analytischen Nachweis leicht entgehen. Man kann unter Umständen in die Versuchung kommen, ein derartig behandeltes Jod nicht als solches anzuerkennen, und glaubte ich deshalb nicht zögern zu sollen, von meiner Beobachtung Mittheilung zu machen.

Im Allgemeinen unterscheidet man unter den, das Jod auflösenden Flüssigkeiten zwei verschiedene Reihen, nämlich einmal solche Verbindungen, bei denen die Jodlösung eine violette, und dann solche, bei denen die Jodlösung eine gelbe bis braune Farbe zeigt. Man hat verschiedene Erklärungsversuche gemacht, die Farbe der Jodlösung in Abhängigkeit von der Grösse der Jodmoleküle zu bringen. Es hat sich jedoch gezeigt, dass dies nicht die Ursache der verschiedenen Farbe der Jodlösungen

¹⁾ W. Vaubel, Chem. Ztg. 24, 1059 u. 1077, 1900.

sein kann, da die Molekulargewichtsbestimmungen nach der Gefrierpunktmethode Werthe ergaben, welche dem doppelten Atomgewicht, also der Molekularformel J_2 entsprechen.¹⁾ Dagegen zeigt eine Jod-Jodkaliumlösung keine Gefrierpunkterniedrigung, weil das Jod anscheinend mit dem Jodkalium eine chemische Verbindung eingeht.²⁾

Zunächst galt es festzustellen, welche Verbindungen eine violette und welche eine gelbe, bezw. rothe Jodlösung liefern, da eine ausführlichere Untersuchung bisher darüber nicht vorhanden ist. Da jedoch das Auge allein in vielen Fällen nicht hinreicht, eine Entscheidung zwischen Roth und Violett zu treffen, wurde das Spektroskop zu Hülfe genommen.

Das Jod selbst lässt in dampfförmigem Zustande nur rothes und blaues Licht durch, so dass die Farbe des Joddampfes in Wirklichkeit als blauroth oder rothblau angesehen werden muss. Je nach der Temperatur des Joddampfes zeigt sich die Entfernung zwischen dem rothen und blauen Streifen verschieden, und zwar vergrößert sich dieselbe mit zunehmender Temperatur.

Die Lösungen des Jodes verhalten sich in der Art verschieden, dass violette Lösungen sich in gleicher Weise wie der Joddampf verhalten, also rothes und blaues Licht hindurch lassen. Dagegen zeigt sich bei den gelblichen bis braunen Lösungen der blaue Streifen nicht mehr, sondern es tritt nur Roth, Gelb und Grün auf. Mit zunehmender Concentration verschwindet auch Gelb und Grün, und zwar das Grün zuerst, und es bleibt nur das Roth. Auch giebt es einige Flüssigkeiten, die selbst in verdünnter Lösung nur den rothen Farbstreifen zeigen. Die hierher gehörigen Verbindungen schwächen allerdings schon für sich allein das violette Ende des Spectrums mehr oder weniger stark.

Eine violette Lösung, bezw. den rothen und blauen Streifen im Spectralapparat zeigen nun folgende Verbindungen:

¹⁾ Vgl. E. Beckmann, Zeitschr. physik. 5, 76, 1890; J. Hertz, das. 6, 358, 1890.

²⁾ Vgl. M. Le Blanc u. A. A. Noyes, das. 6, 401, 1890; E. Paternó u. A. Peratoner, Rendic. dell' Acad. dei Lincei (4) 6, 303, 1890.

Schwefelkohlenstoff, C_2S_2 ,	Trichloressigsäure, CCl_3COOH ,
Chloroform, CHCl_3 ,	Benzoylchlorid, $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$,
Tetrachlorkohlenstoff, CCl_4 ,	Petroläther ($\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$) _x ,
Aethylbromid, $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$,	Paraffin. liquid. „
Benzylchlorid, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$,	Benzol, C_6H_6 ,
Benzalchlorid, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHCl}_2$,	Toluol, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$,
Benzotrichlorid, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CCl}_3$,	Xylol, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$,
Chlorbenzol, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$,	Cumol, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)_2$,
Chloral, CCl_2CHO ,	Cymol, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)\text{C}_3\text{H}_7$,
Monochloressigsäure, CH_3ClCOOH ,	Terpentinöl, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$.

In verdünnter Lösung einen rothen, gelben und grünen Streifen, der mit Zunahme der Concentration bis auf Roth zurückgeht, zeigen folgende Verbindungen:

Methylalkohol, CH_3OH ,	Baldrians. Amyl, $\text{C}_4\text{H}_9\text{COOC}_5\text{H}_{11}$,
Aethylalkohol, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$,	Aethyläther, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$,
Propylalkohol, $\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$,	Butyläther, $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{O}$,
Butylalkohol, $\text{C}_3\text{H}_7\text{CH}_2\text{OH}$,	Aceton, $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$,
Amylalkohol, $\text{C}_4\text{H}_9\text{CH}_2\text{OH}$,	Acetal, $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$,
Glykol, $\text{CH}_2\text{OH}\cdot\text{CH}_2\text{OH}$,	Formaldehyd, HCHO ,
Glycerin, $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$,	Benzaldehyd, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$,
Ameisensäure, HCOOH ,	Nitrobenzol, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$,
Essigsäure, CH_3COOH ,	Anilin, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$,
Essigsäureanhydrid, $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$,	o-Toluidin, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)\text{CH}_3$,
Buttersäure, $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$,	Monomethylanilin, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCH}_3$,
Milchsäure, $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})\text{COOH}$,	Benzylanilin, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHC}_6\text{H}_5\text{CH}_2$,
Oelsäure, $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\cdot\text{COOH}$,	Pyridin, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$,
Essigsaures Methyl, $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$,	Jod-Jodkaliumlösung.
Ameisensaures Amyl, $\text{HCOOC}_5\text{H}_{11}$,	

Auch in verdünnter Lösung nur einen rothen Streifen zeigen:

Propylbromid, $\text{C}_3\text{H}_7\text{Br}$,
Propylenbromid, $\text{C}_3\text{H}_5\text{Br}_2$.

Aus diesen Beobachtungen ergeben sich also folgende allgemeine Regeln:

1. In den sog. violetten, bezw. den blauröthen Lösungen vermag den Absorptionsstreifen entsprechend das Jodmolekül dieselben Schwingungen auszuüben, wie im dampfförmigen Zustande. Hierzu gehören ausser der Lösung in Schwefelkohlenstoff, besonders diejenigen in Kohlenwasserstoffen, sowie fast durchweg in halogenhaltigen Verbindungen. Einige Ausnahmen unter den halogenhaltigen Verbindungen finden sich in der dritten Gruppe. Dagegen ist beson-

ders beachtenswerth, dass der Eintritt von Halogen bei Mono- und Trichloressigsäure sowie dem Chloral den Uebertritt in die erste Gruppe bedingt, in dem der Einfluss des Halogens den des anderen Restes, welcher im entgegengesetzten Sinne wirkt, überwiegt.

2. Zu den Verbindungen der zweiten Gruppe gehören also hauptsächlich sauerstoff- und stickstoffhaltige Verbindungen, deren Gehalt an diesen Elementen anscheinend dem Jodmolekülderartige Schwingungen aufnöthigt, dass auch der blaue Streifen absorbiert wird. Man kann diese Erscheinung nicht auf die etwa vorhandene Association der Flüssigkeitsmoleküle unter sich zurückführen, da dieselbe wohl bei den sauerstoffhaltigen Verbindungen als vorhanden angesehen werden muss, nicht aber bei den stickstoffhaltigen.¹⁾ Dagegen sind Stickstoff und Sauerstoff Elemente, die verschiedenartige Werthigkeiten besitzen und demgemäss Anlagerungsprodukte bilden können in gleicher Weise, wie dies bei der Jod-Jodkaliumlösung der Fall ist.

Erwähnenswerth ist noch das Verhalten der Lösungen des Jodes in concentrirter Schwefelsäure. In ganz concentrirter Säure (von ca. 83 % an) ist die Farbe der Lösung violett, geht beim Verdünnen in Gelb über, etwa bei einer Concentration von ca. 66 % H_2SO_4 , und wird mehr bräunlich bei ca. 42 % H_2SO_4 .

In Salpetersäure ist die Lösung des Jodes gelblich, ebenso bekanntlich in Wasser. Um so auffallender ist das Verhalten der concentrirten Schwefelsäure. Das Absorptionsspectrum zeigt allerdings nicht den blauen Streifen mehr, sondern nur noch Roth, Gelb und Grün, während bei der gelben Lösung das Grün noch mehr geschwächt ist. Die Umwandlung der Farbe der Jodlösung mit der Verdünnung entspricht auch dem sonstigen Verhalten der concentrirten Schwefelsäure, auf welches ich bereits in einer früheren Mittheilung hingewiesen habe.²⁾

¹⁾ Vgl. W. Vaubel, dies. Journ. [2] 57, 337, 1898.

²⁾ W. Vaubel, das. 62, 141, 1900.