

XXXII.

Bemerkungen über Jodkalium.

Von

F. P. Dulk.

In dem ersten Hefte des XXXIV. Bandes von diesem Journal S. 42 hat Herr Schönbein „Einige Notizen über das Jodkalium“ mitgetheilt, die mich zu einigen Bemerkungen und zur Anstellung einiger Versuche veranlasst haben. Da diese sich auf Schönbein's Abhandlung beziehen, so werde ich dieselbe grossentheils wörtlich anzuführen genöthigt sein.

Gleich im Anfange des Aufsatzes wird es als eine allen Chemikern wohlbekannte Thatsache bezeichnet, dass stark verdünnte Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur das Jodkalium nicht zersetze, d. h. kein Jod aus diesem Salze abscheide, dass folglich Jodkaliumkleister durch verdünnte Schwefelsäure nicht gebläut wird. Hier sind verschiedene Erfolge für gleiche genommen, denn daraus, dass durch verdünnte Schwefelsäure Jodkaliumkleister nicht gebläut wird, folgt zwar, dass durch dieselbe kein Jod aus diesem Salze abgeschieden wird, keinesweges aber, dass auch das Salz ganz unzersetzt bleibe. Eine Zersetzung desselben muss erfolgen und erfolgt in der That, nämlich entsprechend der Acidität der angewandten Säure; aber es kann nicht Jod, sondern es muss Jodwasserstoff abgeschieden werden, aus dem durch Chlor sogleich oder durch den Sauerstoff der Luft in längerer Zeit, wovon weiter unten, das Jod abgeschieden wird. Eben so bekannt ist die folgende Angabe, dass, wenn das Jodkalium auch nur Spuren von jodsaurem Kali enthält, Stärkemehl deutlich gebläut wird auf den Zusatz von verdünnter Schwefelsäure oder Phosphorsäure u. s. w., und dass diess die empfindlichste Prüfung ist.

Die von Schönbein geprüften Sorten Jodkalium, wie sie im Handel vorkommen, zeigten sich frei von jodsaurem Kali, wogegen ein mit grosser Sorgfalt bereitetes und deshalb für chemisch rein erklärtes Salz starke Reaction hervorbrachte. Alles Jodkalium nämlich, welches durch Zersetzung des Jodeisens oder Jodzinks mittelst kohlensauren Kali's bereitet wird, zeigt die fragliche Reaction nicht. Was aber das Jodkalium betrifft, das man durch Zersetzung des Jodeisens oder Jodzinks mittelst *Kalihydrat* erhält, so vermag dasselbe, je nach den Umständen, den Kleister

zu bläuen, oder auch nicht. Wenn das angewandte Kalihydrat, in Wasser gelöst und mit Schwefelsäure etwas übersättigt, den Jodkaliumkleister bläut, so wird auch das hiervon erhaltene Jodkalium bei Zusatz einer Säure den Kleister färben; besitzt aber das Kalihydrat die erwähnte Eigenschaft nicht, so vermag auch das daraus gewonnene Jodkalium den Stärkekleister nicht zu bläuen. Am Schlusse des Aufsatzes, den ich hier heranziehe, erinnert S. an eine von ihm gemachte Beobachtung, die er schon in seinem Werkchen: „Ueber die Erzeugung des Ozons auf chemischem Wege,“ angeführt habe. Schmilzt man nämlich auch nur kurze Zeit Kalihydrat in Berührung mit der atmosphärischen Luft, so wird dieses, wenn aufgelöst in Wasser und mit Schwefelsäure etwas übersättigt, den in diese Lösung gebrachten Jodkaliumkleister merklich bläuen, überhaupt sich gerade so verhalten wie Kalilösung, die längere Zeit mit einer Ozonatmosphäre behandelt und ebenfalls mit Schwefelsäure übersättigt worden. Die blaue Reaction, fügt S. hinzu, muss, da sie hier nicht von jodsaurem Kali herrühren kann, in irgend einer andern Verbindung, welche sich beim Glühen des Kalihydrats an der Luft bildet, ihre nächste Veranlassung haben. Sollte etwa diese Verbindung Kaliumsuperoxyd sein? S. hat in seinem Werkchen die Gründe angegeben, warum er diese Ansicht nicht theile.

Diese auffallenden Angaben erregten in mir den Wunsch, die wirkliche Ursache der von S. beobachteten Erscheinungen, bei denen sich doch kein Irrthum annehmen liess, zu ermitteln. Es wurde also etwas Kalihydrat in einem silbernen Löffel geschmolzen, dieses in destillirtem Wasser aufgelöst, mit verdünnter Schwefelsäure etwas übersättigt und dann Jodkaliumkleister zugesetzt, worauf jedesmal bei mehrmaliger Wiederholung eine röthlich-violette Färbung eintrat. Da indessen, um vor Täuschung sicher zu sein, sowohl die Säure wie die Salzlösung in sehr verdünntem Zustande mit einander in Berührung gebracht werden müssen, auch voraussichtlich denselben Versuch mehrmals anzustellen nöthig sein würde, so wählte ich folgendes, für alle anzuführenden Versuche beibehaltenes Verhältniss. Es wurden nämlich 20 Gran Aetzkali in 2 Unzen destillirten Wassers aufgelöst, denen 2 Drachmen der gewöhnlichen, nach dem Verhältniss von 5 : 1 bereiteten, verdünnten Schwefelsäure zugesetzt, wodurch der Flüssigkeit eine hinreichend saure Reaction ertheilt wurde, und end-

lich 4 Gran Jodkalium besonders in 2 Drachmen destillirten Wassers aufgelöst und, mit etwas Kleister versetzt, darunter gemischt.

Wenn das Aetzkali in dem Zustande, wie es vorrätbig war, zu diesen Versuchen angewandt wurde, so trat keine Färbung der Flüssigkeit ein. Hierauf wurde das Aetzkali in einem silbernen Löffel geschmolzen und nach dem Erkalten in dem Wasser aufgelöst, wobei eine reichliche Menge kleiner Gasbläschen sich entwickelten, die für Sauerstoffgas genommen werden mussten und deren Entwicklung durch die zugesetzte Säure sehr vermehrt und beschleunigt wurde. Auf Zusatz des Jodkaliumkleisters trat jedesmal in ganz kurzer Zeit Färbung der Flüssigkeit ein. Da sich hier eine sehr wahrscheinliche Einwirkung des Sauerstoffgases herausstellte, so wurde das Wasser bis zum Kochen erhitzt und diesem heissen Wasser das geschmolzene Aetzkali und die Säure zugesetzt, wobei, wenn vorher die Säure in das Wasser gegossen und dann der Löffel mit dem Aetzkali in dieses kochend heisse angesäuerte Wasser hineingesteckt wurde, ein so starkes Aufschäumen erfolgte, dass durch Ueberstürzen ein Theil der Flüssigkeit verloren ging. Es erfolgte indessen doch auf Zusatz des Jodkaliumkleisters in ganz kurzer Zeit Färbung der Flüssigkeit, welcher Erfolg auch selbst dann eintrat, wenn die säuerliche Flüssigkeit vor Hinzufügung des Jodkaliumkleisters eine Zeitlang im Kochen erhalten worden war. Um zu ermitteln, welchen Antheil an diesem Erfolge vielleicht die Wärme haben möchte, wurde das nicht geschmolzene Aetzkali in kochendem Wasser aufgelöst, und auch hier trat sehr bald, wenn gleich nicht ganz so rasch, Färbung der Flüssigkeit ein. Um also die Wärme als Agens bei diesem chemischen Prozesse auszuschliessen, wurde die säuerliche Flüssigkeit längere Zeit, selbst bis 2 Stunden hindurch, in einer offenen Porcellanpfanne, unter Ersetzung des verdampfenden Wassers, gekocht, dann kochend heiss in ein vorher erwärmtes Fläschchen gegossen, dieses zugestopft und langsam erkalten gelassen. Die erkaltete Flüssigkeit, mit dem Jodkaliumkleister vermischt, blieb jetzt unverändert, jedoch trat nach mehreren Stunden eine schwach blassröthliche Färbung ein, deren Intensität sich nun ganz allmählig bis zum Violetten steigerte. Da ich diesen Erfolg der allmählichen Einwirkung des Sauerstoffes der Luft zuzuschreiben geneigt war, so wurde dem allein mit Schwefelsäure ange-

säuerten Wasser Jodkaliumkleister zugesetzt, und in der That trat auch hier nach mehreren Stunden Färbung mit allmählig sich steigender Intensität ein. Diese Erfolge haben nichts Auffallendes, wenn wir uns erinnern, dass in der Flüssigkeit freie Jodwasserstoffsäure vorhanden ist und dass diese allmählig, wie bekannt, durch den Sauerstoff der Luft zersetzt und freies Jod daraus abgeschieden wird, welches dann seine Wirkung auf das Stärkemehl äussert.

Der silberne Löffel, in welchem bis jetzt immer das Aetzkali geschmolzen, war von kupferhaltigem Silber gefertigt. Um das Kupfer auszuschliessen, wurde das Aetzkali in einem reinen Silbertiegel (aus Chlorsilber reducirt) geschmolzen; aber auch hier trat eine ziemlich reichliche, wenn gleich dem Anscheine nach etwas geringere Entwicklung von Sauerstoffgasbläschen ein, wenn das Aetzkali in dem angesäuerten Wasser aufgelöst wurde, und die röthliche Färbung der Flüssigkeit schien nur um eine kurze Zeit später einzutreten. Hierauf wurde das Aetzkali in einem blanken eisernen Löffel geschmolzen, und zwar nur so weit, dass das vorher farblose Aetzkali eine grünlich-gelbe Färbung erhielt. Wurde dasselbe nur mit wenig Wasser befeuchtet, so nahm es theilweise eine an das eisensaure Kali erinnernde Färbung an und löste sich dann in Wasser gleichfalls unter Entwicklung von Sauerstoffgasbläschen, wenn gleich nicht in sehr bedeutender Menge, auf; zur Färbung der Flüssigkeit war eine etwas längere Zeit erforderlich, jedoch immer noch bei weitem weniger, als dass sie von dem Sauerstoff der Luft, wenigstens nicht allein, abgeleitet werden konnte. Wurde aber das Schmelzen des Aetzkali's eine etwas längere Zeit und bei verstärkter Hitze fortgesetzt, so nahm die jetzt braune Masse, mit wenig Wasser in Berührung gebracht, ganz unverkennbar die Farbe des eisensauren Kali's an, und in das ganze Quantum Wasser gebracht, erfolgte eine fast stürmische Gasentwicklung, die durch Hinzufügung der Säure noch gesteigert wurde. Auf Zusatz des Jodkaliumkleisters erfolgte fast augenblicklich eine tief violettblaue Färbung der Flüssigkeit. Endlich wurde das Aetzkali noch im Porcellantiegel geschmolzen; dasselbe löste sich jetzt mit Ausscheidung von weissen Flocken in dem angesäuerten Wasser ohne alle Gasentwicklung auf, und Jodkaliumkleister blieb ungefärbt.

Aus diesen Versuchen folgt, dass zwar die Beobachtungen

von Schönbein richtig sind, dass wir aber zur Erklärung derselben nicht genöthigt sind, zu neuen, über unser jetziges Wissen hinausreichenden, unerklärlichen Stoffen und Kräften unsere Zuflucht zu nehmen, sondern dass unsere ganz gewöhnlichen Kenntnisse hierzu vollkommen ausreichen, indem der Sauerstoff sich auch hier als ein sehr mächtiges chemisches Agens bewährt, welches mit geringeren chemischen Verwandtschaftskräften zusammenhängende Verbindungen trennt, den einen Bestandtheil ausscheidet, den andern aber mit sich vereinigt. Indem also das geschmolzene Aetzkali beim Auflösen in dem Wasser eine mehr oder weniger reichliche Entwicklung von Sauerstoffgas veranlasst, wird dieses von dem Wasser aufgenommen, und je mehr dieses damit gesättigt ist, desto rascher und desto intensiver tritt die Färbung der Flüssigkeit ein, welche dagegen erst nach mehreren Stunden allmählig sichtbar wird, wenn durch Kochen der Flüssigkeit mehr oder weniger vollständig das Sauerstoffgas aus dem Wasser verjagt worden war und dieses nur nach und nach wieder aus der atmosphärischen Luft in die Flüssigkeit gelangte. Dass hier Jodkalium zu jodsaurem Kali oxydirt werde, halte ich für weniger wahrscheinlich, als dass eine Zersetzung des durch die Schwefelsäure aus dem Jodkalium entwickelten Jodwasserstoffes erfolge.

In welcher Verbindung befindet sich aber der Sauerstoff in dem geschmolzenen Aetzkali? Ist es Kaliumsuperoxyd, welches sich beim Schmelzen des Aetzkali's an der Luft bildet? Berzelius (Lehrb. d. Chem. II. Bd. 1844. S. 30) sagt allerdings: „Das Superoxyd bildet sich oft, wenn das Kalihydrat in einem offenen Silbertiegel geschmolzen wird, wobei der Sauerstoff der Luft das Wasser verjagt; daher kommt es, dass sich das Kalihydrat nach strengem Schmelzen öfters mit starkem Aufbrausen in Wasser auflöst; das entweichende Gas ist dann Sauerstoffgas.“ Nach meinen bei diesen Versuchen gemachten Erfahrungen kann ich diese Ansicht nicht theilen. Wenn das Aetzkali in dem kupferhaltigen Silberlöffel zu schmelzen anfing, nahm es regelmässig zuerst eine röthliche Farbe an, die des Kupferoxyduls, welche bald in eine grüne überging, die dann bei fernerm Schmelzen schwarzgrün wurde. Beim Auflösen der geschmolzenen Masse in Wasser allein wurden, während sich die Sauerstoffgasbläschen entwickelten, schwarze pulverförmige Stäubchen

sichtbar, die nach Hinzufügung der Säure verschwanden, und in der Flüssigkeit liess sich jetzt sehr leicht und auf's Entschiedenste Kupfer nachweisen. Hieraus schliesse ich, dass die geschmolzene schwarzgrüne Masse kupfersaures Kali war, welches durch Wasser ganz auf dieselbe Weise wie das eisensaure Kali zersetzt wurde. Im Allgemeinen scheint mir die Annahme gegen unsere jetzige chemische Theorie zu streiten, dass Aetzkali in Berührung mit Metallen bei höheren Temperaturgraden sich höher oxydiren könne, wozu gerade im Gegentheil bei den Metallen unter diesen Umständen eine grosse Geneigtheit von vorn herein vermuthet werden muss. Der silberne Löffel, in welchem das Schmelzen des Aetzkali's mehrmals vorgenommen worden war, zeigte jetzt auf dieser Fläche die reinste Silberfarbe. Als das Aetzkali in dem reinen Silbertiegel geschmolzen wurde, färbte es sich zuerst fast schwarz, welche Farbe dann in Braun überging und auch nach dem Erkalten nicht verschwand. Ein Theil der säuerlichen Auflösung desselben wurde zuerst mit ein paar Tropfen Salpetersäure versetzt, um sie klarer zu machen, und hierauf mit etwas Salzsäure, wodurch zwar geringe, aber unverkennbare Trübung der Flüssigkeit entstand. Das Aetzkali hatte also wirklich Silber aufgelöst, d. h. die geschmolzene Masse war silbersaures Kali, welches durch Wasser die gewöhnliche Zersetzung erfuhr. Es ist wohl anzunehmen, dass es kein einziges Metall giebt, welches von schmelzendem Aetzkali nicht angegriffen wird, mit dessen Säure es nicht eine salzartige Verbindung einzugehen im Stande sein sollte. Diese Erfolge treten jedoch erst bei bestimmten Temperaturgraden ein, und so wird Aetzkali im Silbertiegel bei niedrig gehaltener Temperatur geschmolzen werden können, ohne dass silbersaures Kali entsteht; welches überdem wahrscheinlich mit der Zeit auch von selbst wieder zerfällt. Hierdurch erklärt es sich genügend, warum Aetzkali den Jodkaliumkleister bald färbt, bald nicht reagirt. Dass beim Schmelzen des Aetzkali's im eisernen Löffel eisensaures Kali gebildet worden war, lehrte der Augenschein, wogegen beim Schmelzen im Porcellantiegel nicht eine analoge Verbindung gebildet werden konnte.

Herr Schönbein führt in seinem Aufsatz noch andere Erfahrungen an; er sagt nämlich: „Das aus Jod und einer Lösung kaustischen Kali's bereitete und zum Behuf der Zersetzung des hierbei entstehenden jodsauren Kali's auch noch so lange und

heftig geglühte Jodkalium bläut den Stärkemehkleister noch merklich, dagegen zeigt alles Jodkalium, durch Zersetzung des Jodeisens oder Jodzinks mit kohlen saurem Kali erhalten, die fragliche Bläuung nicht. Vielleicht, fährt Schönbein fort, stehen folgende Thatsachen, deren bereits in dem Schriftchen über das Ozon Erwähnung geschehen ist, mit der so eben besprochenen Erscheinung im Zusammenhang. Wird Jodkalium, das, in schwefelsäurehaltigem Wasser gelöst, den Stärkemehkleister ungefärbt lässt, in einem Platinlöffel an offener Luft geschmolzen, so bläut sich längere Zeit hindurch der über das erhitzte Salz gehaltene Kleister, und löst man letzteres, nachdem es etwa eine halbe Stunde im Fluss erhalten worden war, in schwefelsäurehaltigem Wasser auf, so nimmt der einer solchen Lösung zugesetzte Kleister eine merklich blaue Färbung an.“

Dass das aus Jod und Aetzkaliölösung bereitete Jodkalium durch Glühen allein nur sehr schwierig und unvollständig von dem jodsauren Kali befreit werden könne, ist bekannt, und Freundt hat das beste Mittel angegeben, nämlich Zumischung von Kohle, mit der man die Salzmasse bei Rothglühhitze zusammenschmelzen lässt. Jedoch wird wohl das meiste Jodkalium aus dem Jodeisen durch Zersetzung desselben mittelst kohlen sauren Kali's bereitet, daher denn auch das Jodkalium des Handels frei von jodsaurem Kali ist. Da aus dem Eisenjodür selbst durch etwas überschüssiges Kali und unter Anwendung von Siedehitze das Eisen nicht auf einmal vollständig gefällt wird, sondern während des Abdampfens der abfiltrirten Flüssigkeit noch Flocken von Eisenoxyd nachträglich sich ausscheiden, so dass eine neue Filtration nöthig wird, so kann man, wenn man diese vermeiden will, der vom überflüssigen Eisen abfiltrirten Eisenjodürlösung noch halb so viel Jod, als zuerst angewandt wurde, hinzufügen, und aus der dunkel braunrothen Eisenjodidlösung wird dann das Eisenoxyd auf einmal vollständig ausgefällt. Wird nun solches von jodsaurem Kali völlig freie Jodkalium in einem Porcellantiegel geschmolzen, so zeigen sich allerdings, wie Schönbein ganz richtig angiebt, an dem darüber gehaltenen Kleister bläulich werdende Stellen, und das rückständige Salz reagirt sofort auf Stärkemehl. Ich kann aber in der Erklärung dieses Vorganges keine so grosse Schwierigkeit finden wie Schönbein, denn Jod ist kein mit so mächtigen chemischen Kräften ausgerüsteter Körper,

dass er dem Sauerstoff Widerstand leisten könnte, durch den vielmehr sehr viele Jodverbindungen, selbst bei der gewöhnlichen Temperatur, zerlegt werden. Lässt man durch eine Auflösung von reinem Jodkalium nur kurze Zeit Sauerstoffgas hindurchstreichen, so nimmt die Salzlösung die Eigenschaft an, Stärkemehl zu bläuen, was geradezu als ein Beweis anzusehen ist, dass sich jodsaures Kali gebildet hat. Beim Erhitzen des Jodkaliums an der Luft wird ein Theil desselben so zersetzt, dass Jod verflüchtigt, das Kalium aber oxydirt wird, woher denn das geglühte Salz jetzt sehr deutlich alkalisch reagirt; dieses freie Kaliumoxyd hält nur etwas Jod von der Verflüchtigung zurück und disponirt dasselbe, sich auf Kosten des Sauerstoffes der Luft zu Jodsäure zu oxydiren, so dass sich während des Glühens aus Jodkalium etwas jodsaures Kali bildet, welches die Reaction des geglühten Salzes auf Stärkemehl bedingt. Schönbein findet eine solche Annahme unstatthaft, dass in derselben Masse während des Glühens jodsaures Kali zu Jodkalium und dieses wieder umgekehrt zu jodsaurem Kali werden könne; indessen ist hier wohl zu berücksichtigen, dass die Temperatur in der ganzen Masse keine durchaus gleichförmige ist und diese sich nahe begrenzenden Processe auch wohl neben einander bestehen können.

Wenn feuchte Jodkaliumkrystalle an der Luft mit der Zeit gelb werden, wenn mit Jodkaliumlösung befeuchtete Leinwand nach einigen Tagen an einzelnen Stellen etwas gebräunt und das Wasser, mit welchem man die Leinwand auszieht, lichtgelb wird und Stärkemehlkleister blau färbt, so hängt diess gleichfalls von einer Zersetzung des Jodkaliums ab, und zwar einer solchen, wie sie das Schwefelkalium an der Luft erleidet; es entstehen Kaliumoxyd, welches die Kohlensäure der Luft anzieht, und Jodwasserstoff, aus welchem letzteren durch den Sauerstoff der Luft Jod ausgeschieden wird. Die Auflösung nimmt deutlich alkalische Reaction an, braust mit Säuren auf und reagirt auf Stärkemehl.
