

V.

B e y t r ä g e

zur

G e s c h i c h t e d e s J o d s.

Von

REINHOLD LUDWIG RUHLAND,

Adjunct der königl. Akad. der Wiss.

Wir kennen zwar schon seit längerer Zeit Säuren, welche, wie die Hydrothion-, die Blausäure und das Tellur-Wasserstoffgas sauer reagiren, ohne ein Atom Sauerstoff zu enthalten, so daß sie immer einen Beweis gegen den Satz der antiphlogistischen Chemie lieferten, daß keine Säure ohne Sauerstoff sey. Seitdem aber in neuerer Zeit Davy vollends gezeigt hat, daß die s. g. oxydirte Salzsäure gar keine Säure, ihre Verbindung aus Salzsäure und Sauerstoff bloß erschlossen sey, und sie erst mit Wasserstoff zur Säure, nämlich zur Salzsäure werde, hat man sich überzeugen müssen, daß das antiphlogistische System die Wirkung der Körper auf einander viel zu enge aufgefaßt habe, und man wird täglich mehr zu der Annahme gezwungen, daß der Sauerstoff zu der Verbrennung gar nicht
er-

erfordert wird, sondern seine Bedeutung nur dadurch hat, daß es letztes Glied einer Reihe ist, in welcher jeder ihm näher liegende Körper selbst wieder als Sauerstoff dem unmittelbar vorhergehenden dienen, seine Verbrennung bewerkstelligen, und mit ihm zur Säure werden kann.

In einer solchen Lage der Wissenschaft, wo man die Unhaltbarkeit einer bisherigen Ansicht fühlt, und, wie dieses mit der Chemie gegenwärtig der Fall ist, erst anfängt, diejenigen Facten zu sammeln, welche die neue begründen sollen, ist es daher ein besonderes Glück, wenn man frühzeitig auf Erscheinungen stößt, welche für die eine oder andere Ansicht entscheidend sind, und bey der Menge von andern nicht leitenden, und auf verschiedene Weise erklärbaren Facten einen Anhaltspunkt abgeben. Es scheint, daß die Chemie in dem Jod einen solchen Körper gefunden habe, daher es nicht zu verwundern ist, daß es sogleich von seiner Entstehung an die allgemeine Aufmerksamkeit der Chemiker auf sich gezogen hat.

Da sich hier ein weites Feld für Untersuchungen darbietet, so werde ich mich in dem folgenden nur mit Untersuchung solcher Punkte vorzüglich beschäftigen, welche bisher noch wenig oder gar nicht bearbeitet worden sind.

I.

Verhalten des Jods zu Pigmenten.

Da bey noch unbekannten Substanzen die ersten Untersuchungen doch immer darauf ausgehen müssen, ihr electricisch-chemisches Verhalten darzuthun, um sich so wenigstens im allgemeinen zu orientiren, so war auch mir vor allem darum zu thun, die Wirkung des Jods auf verschiedene Pigmente zu untersuchen. Zwar hat auch Courtois, der Entdecker dieser Substanz, schon ähnliche

Ver-

Versuche unternommen, und bemerkt, daß das Jod weder alkalische noch saure Reaction zeige, da aber sein Geruch leicht auf die Vermuthung bringen kann, daß es nicht einfach, sondern ein Gemische aus einer noch unbekannten Substanz mit Chlorine seyn könnte, und diese die Pigmente vollkommen entfärbt, so untersuchte ich, ob nicht auch das Jod diese Wirkung haben möchte. Wäre nämlich dasselbe eine Verbindung von einer unbekannten Basis mit Chlorine, so würde sein Geruch auf einen Ueberschuß dieser letztern Substanz deuten, und dieser hätte dann die Pigmente entfärben können, allein es entstanden in allen Fällen Verbindungen des Jod mit den wässerigen Pflanzentincturen, ohne daß sie ihre Farbe verloren hätten. So erhielt ich aus einer Auflösung des Jods in der Tinctur des rothen Kohls und der Veilchen eine tief orangerothe Flüssigkeit, Lacmus wurde, auf diese Art behandelt, tief grünlicht-braun, die Klatschrosen-Tinctur wurde gar nicht zersetzt, sondern es löste sich nur das Jod dazu auf, so weit dieses im Wasser geschieht, dagegen die geistige Kurkume-Tinctur eine sehr gesättigte siegellackrothe Farbe annahm, weil das Jod in Weingeist sich überhaupt weit stärker als in Wasser auflöst.

Ohne Ausnahme ist daher die Wirkung des Jods auf die Pigmente ganz von derjenigen der Chlorine verschieden, und minder heftig, obgleich die Reaction weder sauer noch alkalisch genannt werden kann, dieser Körper daher, so wenig wie die Chlorine zu den Säuren gerechnet werden darf.

II.

Verbindung mit Metallen.

Ungeachtet dieser Körper keine Säure ist, so geht er doch mit den meisten Metallen, die bisher untersucht worden sind, Verbindungen ein, die sehr viel Eigenthümliches haben.

Mit Platin und Gold haben weder Courtois noch Gay Lüssac, welche Versuche darüber anstellten, eine Verbindung bewerkstelligen können. Ich habe versucht, ob es nicht gelänge, wenn man die Wirkung der genannten Metalle auf diese Substanz durch galvanische Einwirkung erhöhte. Ich habe daher 50 Paare der grossen Säule der Akademie auf eine Auflösung des Jod in Weingeist, die nur so weit mit Wasser verdünnt wurde, als zur hinreichenden Leitung nöthig war, einwirken lassen, und das einmal durch Platin-, das anderemal durch Golddräthe geschlossen, allein ich bin nicht glücklicher gewesen. Es entwickelte sich zum Zeichen der Wirksamkeit der Batterie sogleich sehr vieles Gas, demungeachtet entstand aber bey einer, mehrere Stunden fortgesetzten Einwirkung der Batterie an keinem Pole eine Verbindung des Jod mit diesen Metallen.

Mit Quecksilber verbindet sich das Jod leicht, auch ohne Anwendung äusserer Wärme, es entsteht eine zinnoberrothe Masse, die es mir, auch mit Hülfe der Wärme, nicht wieder aufzulösen gelungen ist. Konzentrirte Salpetersäure zerlegte sie in der Hitze, obgleich nur langsam, während, wie ich weiter unten zeigen werde, die Jodsäure auch umgekehrt die Salpetersäure zerlegt. Auch mit Kali geschieht die Zerlegung nur sehr langsam, so wie es überhaupt eine Eigenheit dieser Substanz ist, daß, obgleich sie selbst durch schwächere Säuren ausgetrieben wird, dieses doch auch durch die stärkern nur langsam und mit Mühe geschieht.

Die Verbindung mit Zinn ist von Courtois und Davy unternommen worden. Die Farbe dieser Mischung ist tiefbraun. Sie ist nachher die einzige, welche nach Davy, mit Kali behandelt, keinen Niederschlag giebt. Ich habe aber bey drey Versuchen, zu denen ich jedesmal die Verbindung in andern Verhältnissen bereitete, gefunden, daß man bey längerem Stehen einen weissen flockigen Niederschlag erhält. Ich werde sogleich andere Metall-Verbindungen mit Kali anzeigen, die weit vollkommener gelingen.

Die

Die Verbindung des Jod mit Blei hat Courtois zuerst beschrieben, er giebt ihr eine schöngelbe Farbe, wahrscheinlich hängt hier alles von dem Verhältniß des Jods zu dem Metall ab, denn Davy hat dieselbe Mischung von tiefer Bronzefarbe erhalten, während die von mir bereitete Verbindung gelb war, und aus feinen, dem Musivgold ähnlichen glänzenden Blättern bestand. Eben so sagt Courtois, daß diese Mischung unauflöslich sey, allein ich fand sie zwar feuerbeständiger und minder auflöslich als die andern Metallverbindungen, aber doch mit Wasser eine ziemlich gesättigte Solution bildend. Mit Kali wird die Auflösung sogleich wasserhell, nach einigen Stunden zeigt sich aber ein leichter flockiger Niederschlag, der doch geringer als bey der Zinnverbindung ist, sondert man diesen durch das Filtrum, so erhält man auch hier dasselbe dreyfache Salz, das Davy von der Verbindung des Jod mit Zinn angiebt.

Mit Antimonium ist das Jod noch nicht verbunden worden. Es geht damit leicht in ein dunkelrothes, sehr schmelzbares Gemische zusammen, das im Wasser auflöslich ist, und mit Kali eine vollkommen durchsichtige Mischung bildet, die auch nach längerem Stehen keine Fällung verräth.

Derselbe Fall ist es mit Wismuth, nur bedarf es hier der Wärme, um die Verbindung zu bewirken. Die Mischung hat die dunkle Orangefarbe der meisten andern, und giebt mit kaustischem Kali dasselbe dreyfache Gemische ohne allen Niederschlag.

Die Verbindung mit Zink ist von Courtois und Davy bereits unternommen worden. Davy führt an, daß dieselbe eine weiße Farbe habe, vielleicht hat auch hier die quantitative Verschiedenheit des Metalls zum Jod diesen Unterschied hervorgebracht; ich habe die Mischung in zwey Verhältnissen gebildet, das einmal mit Ueberschuß von Metall, das anderemal von Jod, erhielt aber nie eine weiße Farbe, sondern im erstern Falle war sie bleichgelb, im andern tiefbraun. Da

es mir bey den vorher genannten Mischungen geglückt war, Verbindungen derselben mit kaustischem Kali zu erzeugen, so habe ich es auch hier versucht, allein es entstand sogleich ein dicker gallertiger Niederschlag.

Mit Arsenik verbindet sich das Jod äußerst leicht, selbst ohne alle Erwärmung. Auch diese Verbindung ist tiefbraun und reagirt sauer. Mit Kali übersättigt entsteht wasserhelle Auflösung, die keine Trübung verräth. Die saure Reaction, die übrigens auch der Verbindung des Jod mit Zinn zukommt, ließ vermuthen, daß der Arsenik als Säure in der Verbindung sey, allein mit salpetersaurem Silber behandelt, erhält man nicht den, dem arseniksauren Silber eigenthümlichen dunkelbraunen, sondern einen schwefelgelben Niederschlag, der vermuthen läßt, daß der Arsenik im Zustande des Oxyds in der Mischung enthalten sey. Ich dampfte die Auflösung des Jod-Arseniks in Wasser ab, es blieben ziegelrothe, glänzende Schuppen zurück, die nicht zerflossen.

Mit Tellur geschieht die Verbindung ebenfalls sehr leicht, die Auflösung ist tiefbraun, und mit Kali wasserklar. Um einmal die Krystallisation dieser dreyfachen Verbindungen zu untersuchen, habe ich dieselbe langsam abgedunstet, nachdem ich vorher das überschüssige Kali abgestumpft hatte, es entstanden kleine weiße Krystalle, die Kuben zu seyn schienen.

Im Allgemeinen besitzen also alle bisher bekannten Metall-Verbindungen des Jod mit Ausnahme des Silbers nach Courtois's, und des Quecksilbers nach den oben genannten Versuchen eine ziemlich beträchtliche Auflösbarkeit in Wasser, welche weit diejenige übersteigt, die das Jod für sich besitzt. Eben so ist ihre Schmelzbarkeit sehr groß, wie es scheint, noch unter dem Siedepunkt des Wassers, was indessen von dem quantitativen Verhältniß des Jod zum Metall abhängt. Mit kaustischem Kali gehen die meisten der

von

von mir versuchten Mischungen in dreyfache Verbindungen, welche mit Kali-Ueberschuß wasserklar sind, so wie aber das überschüssige Kali weggenommen wird, sogleich wieder die Orangefarbe des Jod annehmen. Es hält sehr schwer, diese Verbindungen durch die bisher üblichen Reagentien wieder zu trennen; so geben Bley und Spießglas, die darauf versucht wurden, keinen Niederschlag mit den Hydrosulfures.

III.

Verbindungen mit brennbaren Körpern.

An die Metall-Verbindungen reihen sich unmittelbar diejenigen mit brennbaren Körpern. Man kennt davon bisher nur die mit Wasserstoffgas, Phosphor und Schwefel, welche man alle zu Bereitung der Jodsäure gebrauchte. Ich habe diesen einige neue beyzufügen gesucht.

Mit Terpentingeist entsteht sogleich, wie man das Jod einbringt, ohne alle äußere Erwärmung heftige Explosion und Entzündung, doch brennt die Mischung nicht fort, vielleicht darum, weil in den beyden Versuchen, welche ich darüber angestellt habe, ein großer Theil der Mischung durch die Explosion verspritzt, und damit die schon brennenden Theile herausgeworfen wurden. Diese Mischung ist also mit der, schon von Courtois bekannt gemachten Phosphorverbindung die zweyte, bey welcher das Jod durch bloße Mischung sich entzündet. Die neu entstandene Mischung sieht anfangs sehr dunkelbraun und verkohlt aus, hellt sich aber allmählig auf, und nimmt zuletzt die trübe, bleichgelbe Farbe der Terpentin-Auflösung an.

Mit Mandelöl geht das Jod ohne Erwärmung ebenfalls leicht in Verbindung, und bildet damit eine fast undurchsichtige, schwarze Flüssigkeit.

Son-

Sonderbar ist die Verbindung mit Kampher. Sie hat ohne alle äussere Erwärmung Statt. Der Kampher wird anfangs dunkelbraun, zuletzt schwarz und flüssig. Diese flüssige Form behält die Mischung auch bey der gewöhnlichen Temperatur, reagirt dabey nicht sauer, ist sehr flüchtig, und geht bey Anwendung von Wärme unzersetzt in die Vorlage über. In Wasser ist diese Substanz unlöslich, dagegen sie mit Alkohol eine dunkelpurpurrothe Solution bildet.

IV.

Verbindungen mit Erden.

Ausser der Baryterde, mit welcher Gay-Lüssac zuerst die Verbindung unternahm, um das überoxydirte Jod Kali zu erhalten, hat man noch keine Verbindung unternommen. Ich finde, daß mit Ausnahme der Kieselerde das Jod mit allen andern Erden Verbindungen eingeht, aber nur bey der Baryt- und in sehr geringem Grade bey der Kalkerde erhält man eine doppelte Verbindung, eine auflösliche, welche aus überoxydirtem Jodbaryt und Kalk besteht, und eine unauflösliche, welche vermuthlich eine Verbindung aus Jod mit der Erde und etwas Jodsäure ist.

Die Kalkerde nimmt außerordentlich viel Jod auf, ohne dadurch ihre weisse Farbe zu verlieren, während die darüber stehende, nur wenig überjodsauren Kalk enthaltende Flüssigkeit wasserklar bleibt.

Die Strontian- und Thon-, noch mehr aber die Talkerde bilden dagegen mit dem Jod ganz den Metallen und ihren Oxyden ähnliche Auflösungen von rothbrauner Farbe, nur daß sie in geringerer Menge, als die Metalle, sich mit dem Jod mischen, der Strontian verliert auch durch die Verbindung seine alkalische Reaction.

V.

V.

Verbindungen mit Säuren.

Weil das Jod in seinem Verhalten gegen die Basen sich so ganz als Säure verhält, so hat man sich wahrscheinlich dadurch abhalten lassen, sein Verhalten zu Säuren zu untersuchen. Allein diese in allem anomale Substanz verhält sich auch hier ganz eigenthümlich.

Mit concentrirter Schwefelsäure, mit concentrirter Salpetersäure, und eben so mit rauchender Salpetersäure geht sie allerdings keine Verbindung ein; auch, wenn man diese Säuren darüber kocht, so behalten sie die ihnen eigenthümlichen Farben, und verrathen in keiner Hinsicht die geringste Verbindung.

Dagegen die schwächern Säuren vollkommen damit in Verbindung treten.

So wird die rauchende Salzsäure darüber sogleich rothbraun. Es gab mir dieses Hoffnung, das Jod dadurch in Jodsäure umzuwandeln, ich liefs daher rauchende Salzsäure über Jod kochen, allein es zeigten sich keine Spuren von Chlorindämpfen.

Ich habe von Säuren noch die Essig- und Bernsteinsäure untersucht, beyde treten mit dem Jod zusammen, und bilden orangerothe Flüssigkeiten.

VI.

Versuche, den electro-chemischen Standpunkt des Jod zu bestimmen.

Wenn die galvanische Säule der Wissenschaft auch keinen Vortheil gebracht hätte, als den, durch ihre Hülfe das electrische Verhalten der Körper zu einander rein und genügend zu bestimmen, so wäre der, durch ihre Entdeckung erhaltene Gewinn schon außerordentlich groß. Auch Davy hat sich ihrer zuerst bedient, um dem Jod sein Verhältniß zu Säuren dadurch anzuweisen. Er führt an,
daß

dafs seine wässerige Auflösung, mit Chlorine verbunden, an dem negativen Pole auftrate, sich somit zu dieser basisch verhalte.

Derselbe Fall ist es auch mit der Schwefel- Salpeter- und Salzsäure. Ich habe diese Säuren mit wässriger Jodauflösung gemischt, bald hat sich alle Säure gegen den $+$ Pol hin gezogen, und nach einigen Stunden, wenn die galvanische Action kräftig war, zeigten sich auch nicht mehr die geringsten Spuren von Säure am $-$ Pol.

Nimmt man statt der Jodauflösung die durch Phosphor bereitete liquide Jodsäure, und verbindet sie mit den genannten drey Mineralsäuren, so treten sie auch in diesem Falle an den $+$ Pol, zugleich verwandelt sich aber auch die Jodsäure an ihm in Jod, und daher rührt es, dafs man bey einer Verbindung von Salz- und Jodsäure am $+$ Pol keine Chlorine erhält, weil der zu ihrer Bildung nöthige Sauerstoff sogleich wieder durch die, in Jod übergehende Jodsäure weggenommen wird. Für Salpeter- und Schwefelsäure läfst sich übrigens das basische Verhalten, wenn auch nicht des Jods, doch wenigstens der Jodsäure schon auf dem einfachen chemischen Wege darthun, denn diese beyden Säuren werden durch die Jodsäure zerlegt, die dadurch wieder zu Jod wird.

Etwas anders ist das Verhältniß des Jods zur Essig- und Kleesäure, beyde sammeln sich nach 24 Stunden kräftiger galvanischer Action vorzüglich am $+$ Pole an, aber man ist nie im Stande, wie lange man auch die Wirkung dauern lasse, sie ganz, wie die obigen Mineralsäuren auf eine Seite zu bringen. Dagegen die Bernsteinsäure ganz nach einiger Zeit sich an dem $+$ Pol vorfindet.

Wenn daher das Jod zu allen, mit ihm in Verbindung gebrachten Basen sich sauer verhält, so scheint es dagegen umgekehrt zu allen, auch den schwächern Säuren wieder basisch einzutreten.