© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.zobodat.at

Sauerstoff an und für sich noch nicht fähig sei, irgend eine Materie zu oxidiren, sondern dass letztere selbst auch einen Einfluss auf diesen Sauerstoff auszuüben habe ähnlich demjenigen, den z. B. der Phosphor gegen das gleiche Element äussert, dass mit andern Worten die Allotropie oder Ozonisation des gewöhnlichen Sauerstoffes, welche jeder Oxidation vorausgehen muss, als die gedoppelte Wirkung der Wärme und der oxidirbaren Materie anzusehen sei.

Ueber die verschiedenartigen Zersetzungen, welche die alkalischen Jodate, Bromate und Chlorate in der Hitze erleiden.

Von C. F. Schœnbein.

(Den 7. Mai 1856.)

Es ist bekannt, dass bei höherer Temperatur diese Salze in Jodide, Bromide, Chloride und Sauerstoff zerfallen, hierbei aber auch noch Spuren freien Jodes, Bromes und Chlores zum Vorschein kommen und desshalb die rückständigen Haloidsalze kleine Mengen Kali's u. s. w. enthalten, aus welchen Thatsachen erhellt, dass ein alkalisches Jodat u. s. w. in der Hitze auf zweierlei Weisen zersetzt wird: der grössere Theil des Salzes in Jodkalium u. s. w. und Sauerstoff, der kleinere in Jod u. s. w., Sauerstoff und Alkali.

Warum die genannten Salze nicht ihrer ganzen Masse nach entweder nur auf die eine oder andere Art zerlegt werden, ist meines Wissens bis jetzt noch nicht erklärt worden und ich habe desshalb in der Absicht die nächste Ursache dieser merkwürdigen Doppelzersetzung zu ermitteln, eine Reihe von Versuchen angestellt, deren Ergebnisse

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.zobodat.at

mir nicht ohne alles wissenschaftliche Interesse zu sein scheinen.

Es ist an und für sich wenig wahrscheinlich, dass verschiedene Portionen einer der zersetzenden Einwirkung der Wärme unterworfenen Masse eines solchen Salzes, des jodsauren Kalis z. B., verschiedenartig sich zersetzen, gleichzeitig die Eine in Jodkalium und Sauerstoff, die Andere in Jod, Sauerstoff und Kali zerfalle, insofern anscheinend wenigstens alle Salztheile unter gleichen Umständen sich befinden, wesshalb sich auch vermuthen lässt, dass die eine dieser Zersetzungen secundärer Art sei.

Aus schon anderwärts von mir angegebenen Gründen betrachte ich die Jodsäure, Bromsäure und Chlorsäure als Verbindungen, deren ganzer Sauerstoffgehalt im ozonisirten Zustande sich befindet, wesshalb ich ihnen auch die Formeln $J\overset{0}{O}_5$, $Br\overset{0}{O}_5$ und $Cl\overset{0}{O}_5$ gebe, wenn ich deren Zusammensetzung im Sinne der heutigen Lehren über die Natur des Jodes, Bromes und Chlores bezeichnen soll.

Wie nun erfahrungsgemäss unter dem Einflusse der Wärme das freie $\overset{0}{O}$ wieder in O sich zurückführen lässt, so auch in den meisten Fällen das gebundene $\overset{0}{O}$ und früher schon habe ich darzuthun versucht, dass die nächste Ursache der Zersetzung aller Sauerstoffverbindungen, welche durch die Hitze O aus sich entbinden lassen, in der Ueberführung des in ihnen enthaltenen $\overset{0}{O}$ in O zu suchen sei.

Je nachdem $\overset{0}{O}$ mit dieser oder jener Materie vergesellschaftet ist, findet diese Zustandsveränderung, also auch die Ausscheidung des Sauerstoffes bei niedrigern oder höhern Temperaturen statt; ja es gibt $\overset{0}{O}$haltige Verbindungen, deren $\overset{0}{O}$ durch die Hitze allein nicht in O überführbar ist.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.zobodat.at

$Au\overset{0}{O}_3$ zerfällt in Au und O bei einer Temperatur, die um ein Merkliches niedriger ist als diejenige, bei welcher $Hg\overset{0}{O}$ in Metall und gewöhnlichen Sauerstoff oder $MnO + \overset{0}{O}$ in MnO und O zerlegt wird. Eisenoxid $= F_2O_2 + \overset{0}{O}$ lässt bei den allerhöchsten Hitzgraden sein $\overset{0}{O}$ nicht in O verwandeln, wesshalb es auch unter diesen Umständen keinen Sauerstoff abgibt.

Das $\overset{0}{O}$ der freien Jodsäure, Bromsäure und Chlorsäure geht in O über bei Temperaturen, die niedriger sind als diejenigen, bei welchen dasselbe $\overset{0}{O}$ in O übergeht, falls die besagten Säuren sich an Basen gebunden finden. Und die Natur der Basen selbst übt wieder einen Einfluss auf die Temperatur aus, bei welcher sich diese Säuren zersetzen und zwar einen um so grössern, je kräftiger die Basis, mit der sie vergesellschaftet sind.

Wie wohl bekannt, zersetzen sich z. B. die jodsauren Salze, welche kein alkalisches Metalloxid zur Basis haben, in Jod, Sauerstoff und Oxid bei Temperaturen, die niedriger sind als diejenigen, bei welchen die Jodate mit alkalischer Basis zerlegt werden, welche letzteren von den erstern auch noch wesentlich dadurch sich unterscheiden, dass sie ihrer grössern Masse nach in Jodmetall und Sauerstoff sich umsetzen.

Die Thatsache, dass aus den alkalischen Jodaten u. s. w. in der Hitze wenigstens Spuren von Jod u. s. w. sich entbinden und im rückständigen Jodmetall u. s. w. einiges freie Alkali angetroffen wird, gibt nach meinem Dafürhalten der Vermuthung Raum, dass die Zersetzung dieser Salze nicht anders bewerkstelliget wird als diejenige der übrigen Jodate u. s. w., d. h. dass die Wärme zunächst das Zerfallen ihrer Säure in Jod u. s. w. und Sauerstoff verursacht.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.zobodat.at

Da aber die Zersetzung z. B. der Säure des Kalijodates erst bei einer Temperatur stattfindet, bei welcher freies Jod und Kali sich in Jodkalium und Sauerstoff umsetzen, so muss auch das unter den erwähnten Umständen aus dem Zerfallen der Jodsäure hervorgehende Jod in der angegebenen Weise auf das gleichzeitig frei gewordene Kali einwirken, somit auf eine secundäre Art Jodkalium gebildet und Sauerstoff entbunden werden. Die Spuren freien Jodes und Kalis, welche man bei der Zerlegung des Kalijodates erhält, hätte man demnach als kleine Reste der ursprünglichen Zersetzungseducte des Salzes anzusehen.

Liesse sich nun die an Kali gebundene Jodsäure in Jod und Sauerstoff zerlegen bei einer Temperatur, bei der das Jod noch nicht auf das Kali einwirkte, so müsste auch das jodsaure Kali nach Art der nicht alkalischen Jodate zersetzt werden können, nemlich in Jod, Sauerstoff und Kali.

Die Untersuchungen Döbereiner's, Mitscherlich's und meine eigenen haben dargethan, dass nicht wenige Substanzen es vermögen, Sauerstoff aus dem Kalichlorat zu entbinden bei einer Temperatur, wobei das Salz für sich allein noch nicht zerlegt wird; auch habe ich beobachtet, dass bei Anwesenheit solcher Contactssubstanzen dem aus dem chlorsauren Kali sich entbindenden Sauerstoff merklich mehr Chlor beigemengt ist, als dem gleichen Gase, welches durch die Wärme allein aus besagtem Salze abgeschieden wird.

Da das jodsaure Kali dem chlorsauren in so vielen Beziehungen gleicht, so liess sich vermuthen, dass die Substanzen, welche die Zersetzung des einen Salzes begünstigen, auch auf das andere einen ähnlichen Einfluss ausüben werden. Vom Mangansuperoxid ist längst bekannt, dass es schon beim Schmelzpunkte des Kalichlorates mit stürmischer Heftigkeit Sauerstoffgas aus diesem Salze ent-

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.zobodat.at

bindet, bei einer Temperatur also, welche noch merklich tief unter derjenigen liegt, bei welcher das Salz für sich allein zersetzt wird, und ich habe vor einigen Jahren gezeigt, dass namentlich auch der Graphit ähnlich dem Mangansuperoxide wirke.

In der Hoffnung, mittelst der beiden genannten Substanzen das Kalijodat gänzlich in Jod, Sauerstoff und Kali zerfällen zu können, stellte ich neuerlichst eine Reihe von Versuchen an, aus deren Ergebnissen man abnehmen kann, in wie weit meine Erwartung gegründet war. Wird ein inniges Gemeng zu einem Theil aus möglichst fein gepulvertem Kalijodat und zu zwei Theilen aus gleich beschaffenem Mangansuperoxid bestehend bis zu einer Temperatur erhitzt, bei welcher das Salz für sich allein noch keine Zersetzung erleidet, so entwickelt sich Jod in so reichlicher Menge, dass das Zersetzungsgefäss mit tief violetten Dämpfen sich erfüllt, und erhält man das Gemeng hinreichend lange auf dieser Temperatur, so hört die Jodentbindung auf. Zu wiederholten Malen habe ich die Menge des auf diese Weise aus 400 Milligrammen Kalijodates erhaltenen Jodes bestimmt und gefunden, dass dieselbe 220—226 Milligramme betrug, woraus erhellt, dass nahezu der ganze Jodgehalt des Salzes im isolirten Zustande gewonnen wurde, da 400 Theile Jodates 236 Theile Jodes enthalten. Es ist daher kaum daran zu zweifeln, dass unter Beobachtung der geeigneten Vorsichtsmassregeln hinsichtlich der Pulverung, Mengung und Erhitzung der zum Versuche dienenden Substanzen das jodsaure Kali mittelst Mangansuperoxides vollständig in freies Jod, Sauerstoff und Kali sich zerfällen lässt, d. h. gerade so zersetzt werden kann, wie jedes andere nicht alkalische Jodat.

Wie schon erwähnt, wirkt der Graphit ähnlich dem Mangansuperoxid und ich habe mittelst jener Substanz aus

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.zobodat.at

dem Kalijodat ebenfalls beinahe den ganzen Jodgehalt des Salzes in Freiheit gesetzt; ich darf aber nicht unbemerkt lassen, dass die Wirksamkeit des Mangansuperoxides diejenige des Graphites um ein Merkliches übertrifft, wie aus der Thatsache erhellt, dass MnO_2 schon bei 100° zwar schwache aber doch noch nachweisbare Spuren von Jod aus dem jodsauren Kali frei macht, während diess der Graphit nicht zu thun vermag. Stellt man ein Probegläschen mit einem innigen Gemeng von Kalijodat und Mangansuperoxid in siedendes Wasser, so wird ein mit Stärkekleister behafteter in das Gefäss eingeführter Papierstreifen bald deutlich blau, unter welchen Umständen derselbe über einem Gemeng von Kalijodat und Graphit ungefärbt bleibt.

Was das Verhalten des Kalichlorates betrifft, so ähnelt es zwar demjenigen des Jodates, doch ist es mir bis jetzt noch nicht gelungen, jenes Salz seinem grössern Theile nach in Chlor, Sauerstoff und Kali zu zerlegen; denn unter welche Umstände ich es auch versetzen mochte, immer wurde doch nur der kleinere Theil in der angegebenen Weise zersetzt und zerfiel der grössere in Chlorkalium und Sauerstoff. Doch muss ich der interessanten Thatsache erwähnen, dass unter dem Berührungseinflusse des Mangansuperoxides schon bei einer Temperatur, die noch merklich tief unter dem Schmelzpunkte des Kalichlorates liegt, aus diesem Salze merkliche Mengen Chlores in Freiheit gesetzt werden. Wird ein inniges Gemeng, zur Hälfte aus dem besagten Superoxid, zur Hälfte aus Kalichlorat bestehend, in einem Probeglas bis zu 150—160° erhitzt und führt man nun in das Gefäss einen Streifen feuchten Jodkaliumstärkepapieres (wie ich es zu ozonometrischen Zwecken benütze) oder ein mit frischer Guajaktinctur getränktes Stück Filtrirpapieres ein, so färben sich diese Streifen deutlich blau,

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.zobodat.at

und wird das Gemeng noch etwas stärker aber nicht bis zum Schmelzpunkte des Salzes erhitzt, so also, dass das Gemeng noch pulverig bleibt, so entbindet sich so viel Chlor, dass man dasselbe deutlich riecht und in das Gefäss gehaltene durch Indigotinctur gebläuete oder durch Schwefelblei gebräunte Papierstreifen ziemlich rasch sich bleichen.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Verhandlungen der Naturforschenden Gesellschaft zu Basel

Jahr/Year: 1857

Band/Volume: 1_1857

Autor(en)/Author(s): Schönbein (Schoenbein) Christian Friedrich

Artikel/Article: Ueber die verschiedenartigen Zersetzungen, welche die alkalischen Jodate, Bromate und Chlorate in der Hitze erleiden 367-373