

Diese Literaturstelle scheint Bredig übersehen zu haben, denn er giebt neuerdings in einer Abhandlung über »das Wasserstoffsuperoxyd als Säure«¹⁾ eine Reihe von physikalisch-chemischen Versuchen an, um »den bisher noch fehlenden exacten Beweis zu erbringen, dass das Wasserstoffsuperoxyd als Säure fungirt.«

Von dieser sauren Natur des Wasserstoffsuperoxyds kann man sich übrigens auch durch das seit etwa einem Jahre von Merck in den Handel gebrachte chemisch reine Wasserstoffsuperoxyd (30-procentig) überzeugen. Dieses reagirt sauer. Diese saure Reaction rührt aber nur vom Wasserstoffsuperoxyd her, denn bei Zerstörung desselben durch ein indifferentes Mittel, wie z. B. Platinschwamm, bleibt eine neutrale Flüssigkeit zurück.

Organ. Laborat. der Königlich Technischen Hochschule Berlin.

376. A. Meusser: Ueber Kobalt- und Nickel-Jodat.

Studien über die Löslichkeit der Salze. VIII.

[Mittheilung aus der physikalisch-technischen Reichsanstalt.]

(Vorgetragen in der Sitzung am 10. Juni 1901 vom Verfasser.)

Ueber das Kobalt- und Nickel-Jodat ist schon wiederholt gearbeitet worden, jedoch sind die Untersuchungsergebnisse der verschiedenen Forscher hinsichtlich der Hydratzustände sehr von einander abweichende. Eine Revision dieser Angaben schien daher erwünscht.

In der vorliegenden Mittheilung berichte ich über Untersuchungen, welche die verschiedenen Salzmodificationen durch die Feststellung ihrer Löslichkeit kennzeichnen sollen.

I. Kobaltjodat.

Das Kobaltjodat hat im Jahre 1838 Rammelsberg²⁾ zuerst dargestellt. Er erhielt ein Salz mit 1 oder 1½ Molekülen Krystallwasser in violettrothen Krusten und stellte fest, dass sich ein Theil davon in 90 Theilen siedenden und in 148 Theilen kalten Wassers löst.

Clarke³⁾ liess seinen Schüler Fullerton weitere Untersuchungen anstellen; dieser bestätigte die Beobachtung Rammelsbergs und

¹⁾ Zeitschr. für Elektrochem. 1901, 422.

²⁾ Pogg. Annalen 44, 562.

³⁾ The Americ. Journ. of Science and Arts by Sillim. [3] 14 280.

fund angeblich noch ein zweites Hydrat mit 6 Molekülen Krystallwasser.

Schliesslich studirte noch Ditte¹⁾ dieses Salz und fand Modificationen mit 5, 4, 3, 2 Molekülen und eine solche ohne Krystallwasser.

Ich hielt mich zuerst genau an die gegebenen Vorschriften, wodurch es mir gelang, Dihydrat, Tetrahydrat und wasserfreies Salz zu isoliren, dagegen konnte ich ein Hexa-, Penta- und Trihydrat nicht gewinnen, sondern erhielt immer statt deren das Tetra- resp. Dihydrat. Die Angaben Dittes und Clarke's über die genannten Hydrate erscheinen demnach unsicher.

Das Hexahydrat hat Clarke beim langsamen Verdunsten einer Lösung von Kobaltcarbonat in Jodsäure in Form länglicher rother Krystalle erhalten. Es wäre ja, sagt er, in seiner Abhandlung, auch merkwürdig, wenn dieses normale Salz nicht entstände, da doch Chlorate, Bromate, Nitrate, Sulfate u. s. w. normal mit 6 Molekülen Wasser krystallisiren. Dem gegenüber ist zu betonen, dass die Metalljodate häufig weniger Krystallwasser enthalten als die entsprechenden Chlorate oder Nitrate. Ich erhielt bei dieser Darstellungsweise auch längliche rothe Krystalle, aber die Analyse stimmte immer nur auf das Tetrahydrat. Clarke hat nach seinen Angaben 4 Moleküle Wasser nur direct bestimmen können, während die letzten beiden nicht ohne Zersetzung des Salzes ausgetrieben werden konnten.

Zur Analyse wurden die Salze zerrieben und im Exsiccator vorsichtig getrocknet; in einer abgewogenen Menge von ca. 1 g wurde Co durch Glühen des Salzes im Wasserstoffstrom bestimmt. Es ist zu beachten, dass man anfänglich wenig, später stärker glüht. Der Gehalt an JO_3 ²⁾ wurde in der Weise ermittelt, dass ca. 0.06—0.1 g des Salzes in verdünnter Schwefelsäure gelöst und nach Zusatz von 1 g Jodkalium und ca. 300 ccm Wasser das ausgeschiedene Jod durch $\frac{1}{20}$ Normal-Natriumthiosulfatlösung titrirt wurde. Stärkelösung diente als Indicator. Die Wasserbestimmung lässt sich schwierig direct ausführen, da das Wasser auch jenseits 100° nur sehr langsam entweicht und das Salz schon bei ca. 180° sich unter Jod- und Sauerstoffabgabe langsam zersetzt. Die Werthe für den Wassergehalt sind daher indirect ermittelt worden.

Das Tetrahydrat, $\text{Co}(\text{JO}_3)_2 + 4 \text{H}_2\text{O}$, krystallisirt aus

- 1) einer Lösung von frisch gefälltem Kobaltcarbonat in Jodsäurelösung,
- 2) einer Mischung wässriger Lösungen von Natriumjodat und Kobaltnitrat,

¹⁾ Ditte, *Annale de Chimie et de Physique*, Paris 6. serie 21, 145.

²⁾ Rammelsberg, *Zeitschr. für analyt. Chemie* 8, 456.

3) ca. fünfprocentigen Lösungen von Jodsäure und Kobaltnitrat, im Aequivalentverhältniss gemischt, bei Temperaturen von 0—20°.

Es erscheint meist in Krusten, bestehend aus sechseitigen Tafeln, die auf den Flächen Längsstriche tragen.

$\text{Co}(\text{JO}_3)_2 + 4 \text{H}_2\text{O}$. Ber. Co 12.29, JO_3 72.72, H_2O 14.99.

Gef. Co 12.33, 12.34, 12.45, 12.23, JO_3 72.59, 73.06, 72.52, 72.45, H_2O 14.94, 15.04, 14.93, 14.91.

Das Dihydrat, $\text{Co}(\text{JO}_3)_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$, hat Rammelsberg¹⁾ vermuthlich, wenn auch nicht in reinem Zustande, in Händen gehabt. Als er Kobaltcarbonat in Jodsäure löste und die filtrirte Lösung bei 30° eindampfte, erhielt er das Salz in violettrothen Krusten. Bei dieser Art der Darstellung entsteht, wenn die Lösung sauer und sehr concentrirt ist, neben dem Dihydrat etwas wasserfreies Salz. Der von ihm beobachtete Gehalt an 1 oder 1½ Mol. Wasser würde hierdurch seine Erklärung finden.

Bequemer und reiner erhält man das eben besprochene Dihydrat, wenn man jodsaures Alkali und Kobaltnitrat oder Kobaltnitrat und Jodsäure im Verhältniss ihrer Aequivalentgewichte in der zehnfachen Wassermenge löst und die Mischungen bei 30° krystallisiren lässt. Das Tetrahydrat geht, in Berührung mit Wasser tagelang bei 30° digerirt, in dieselbe Modification über. Diesen Uebergang beobachtete Ditte als wesentlich schneller verlaufend bei einer Temperatur von 70°. Nach wochenlangem Stehen tritt er auch bei 18° und niedrigerer Temperatur ein. Die rothen Krystalle des Tetrahydrates lassen sich von den mattlila gefärbten des Dihydrates mikroskopisch leicht unterscheiden. Das Letztere bildet, wie die späteren Versuche ergeben haben, bis 68° die stabilste Form.

$\text{Co}(\text{JO}_3)_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$. Ber. Co 13.29, JO_3 78.61, H_2O 8.10.

Gef. » 13.40, 13.45, » 78.75, » 8.11.

Das blauviolette, wasserfreie Salz $\text{Co}(\text{JO}_3)_2$ hat Ditte²⁾ zuerst dargestellt und zwar dadurch, dass er Kobaltnitrat und jodsaures Alkali bei Gegenwart von freier Salpetersäure längere Zeit in wässriger Lösung bei 80—90° hielt. Diese Möglichkeit der Darstellung wurde durch meine Versuche bestätigt. Andererseits entsteht aber dieselbe Modification, wenn man jodsaures Alkali und Kobaltnitrat im Einschlussrohr 2—3 Stunden lang auf 120° erhitzt, ferner dadurch, dass höchst concentrirte Lösungen von Kobaltnitrat und Jodsäure bei gewöhnlicher Temperatur zusammen gegeben werden. Dabei fällt sofort ein flockiger, hellrosa gefärbter hydratischer Niederschlag, dessen Zusammensetzung nicht ermittelt werden konnte. Sehr bald, besonders beim Reiben mit dem Glasstabe, geht die Fällung in das blauviolette wasserfreie Kobaltjodat über. Es besteht aus mikrosko-

¹⁾ loc. cit.

²⁾ loc. cit.

pisch feinen Nadelchen. Beim Erhitzen im Röhrchen färbt es sich dunkelblau und wird beim Erkalten wieder heller. Schon etwas unterhalb 200° zersetzt es sich unter Abgabe von Jod und Sauerstoff. Es kann ferner aus den übrigen Hydraten durch Erhitzen auf 165° gewonnen werden, wobei nach längerer Zeit sämmtliches Wasser abgegeben wird und Pseudomorphosen der Ausgangsstoffe zurückbleiben. Erhitzt man unzerriebene Krystalle des Tetrahydrats bei Gegenwart von etwa vierzigprozentiger Salpetersäure, so zerfallen dieselben unter Zerstäubung in das wasserfreie Salz.

$\text{Co}(\text{JO}_3)_2$. Ber. Co 14.45, JO_3 85.55.

Gef. » 14.48, 14.84, 14.57, » 85.61, 85.84, 85.58.

Löslichkeit von Kobaltjodat in Wasser.

Das Kobaltjodat gehört zu den Salzen, welche sich mit ihrer Lösung nur sehr langsam ins Gleichgewicht setzen. Die Bestimmung der Löslichkeit erfordert daher einen grossen Zeitaufwand und viele orientirende Versuche, ohne welche man den grössten Irrthümern ausgesetzt sein würde. Für die drei genannten Salzformen wurde die Löslichkeit in Wasser mit folgendem Ergebniss bestimmt. Die Werthe entsprechen der erreichten Sättigung

Dauer des Schüttelns in Stunden	t^0	Prozentgehalt der Lösung an $\text{Co}(\text{JO}_3)_2$	Mole wasserfreies Salz auf 100 Mole Wasser
Tetrahydrat $\text{Co}(\text{JO}_3)_2 + 4 \text{H}_2\text{O}$.			
42	0°	0.54	0.028
42	18	0.88	0.038
2	30	1.03	0.046
1	50	1.46	0.065
10 Minuten	60	1.86	0.084
6 »	65	2.17	0.098
Dihydrat $\text{Co}(\text{JO}_3)_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$.			
42	0	0.32	0.014
42	18	0.45	0.020
28	30	0.52	0.023
28	50	0.67	0.030
5	75	0.84	0.038
5	100	1.02	0.045
Anhydrid $\text{Co}(\text{JO}_3)_2$.			
48	18	1.03	0.046
42	30	0.89	0.040
5	50	0.85	0.036
5	75	0.75	0.033
5	100	0.69	0.031

Das Kobaltjodat muss in allen seinen Modificationen als schwerlöslich bezeichnet werden; damit die Unterschiede hervortreten, muss man bei der graphischen Darstellung einen empfindlichen Maassstab wählen.

Löslichkeit von Kobaltjodat.

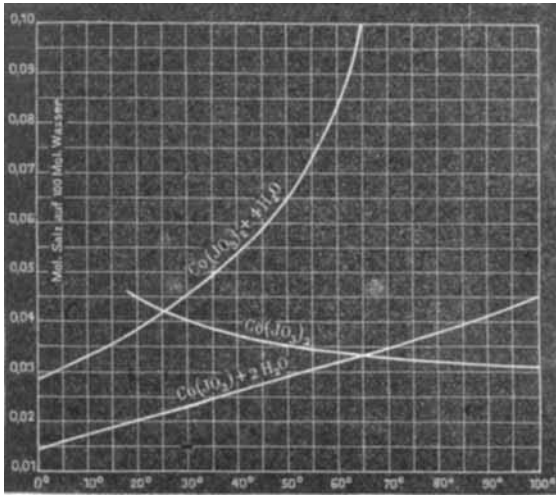


Fig. I.

Die beigegefügte Kurventafel enthält drei Löslichkeitskurven, eine relativ steile, aufwärts gekrümmte für das Tetrahydrat, eine weniger steile, fast geradlinig verlaufende für das Dihydrat und eine nach abwärts gehende für das Anhydrid. Wie bei anderen Salzen findet man also auch hier, dass der wasserreicheren Salzform bei wachsender Temperatur die grössere Löslichkeit zukommt.

Das Tetrahydrat ist von 24° ab am leichtesten löslich und bildet die labilste Modification. Seine Kurve wird bei dieser Temperatur aber von derjenigen des wasserfreien Kobaltjodates geschnitten, welches unterhalb dieser Temperatur noch leichter löslich ist; doch konnte ich diese Eigenschaft nur bis 18° nach rückwärts quantitativ verfolgen. Es ist nämlich nothwendig, dass man zur Erreichung des Gleichgewichtszustandes tagelang schüttelt; doch bevor ein solcher eintritt, scheidet sich aus übersättigter Lösung bereits das Tetrahydrat als Bodenkörper aus. Bei 0° lässt sich keine gesättigte Lösung des Anhydrids mehr herstellen. Der Versuch führte zu folgenden Werthen:

Bodenkörper	Dauer des Schüttelns in Stunden	Prozentgehalt der Lösung an wasser- freiem Salz
$\text{Co}(\text{JO}_3)_2$	1½	0.25
	2	0.50
	3	0.64
	72	0.76
	84	0.82
	120	0.81
zum geringeren » grössten Theil in $\text{Co}(\text{JO}_3)_2 +$ 4 H_2O übergegangen	192	0.56

Die Löslichkeit des wasserfreien Salzes nimmt mit steigender Temperatur langsam ab, die Schnelligkeit, mit welcher die Sättigung erreicht wird, wächst mit der Temperatur in beschleunigter Weise. In dieser Hinsicht verhält sich das Tetrahydrat ähnlich. Damit Gleichgewicht eintritt, muss dieses Salz bei 0° 42 Stunden, bei 65° nur ca. 6 Minuten mit Wasser geschüttelt werden. Bei dem Abkühlen einer solchen Lösung auf 0° krystallisiert das Tetrahydrat wieder heraus, beim langsamen Abkühlenlassen Dihydrat.

Dieser Modification kommt eine eigene Löslichkeit zu, die sich durch das ganze Beobachtungsgebiet von 0—100° erstreckt; es ist bis 63° das stabilste Salz, darüber hinaus jedoch noch so beständig, dass seine Löslichkeit mit Leichtigkeit bis 100° verfolgt werden kann. Obwohl demnach jenseits 63° die gesättigte Lösung des Dihydrats in Bezug auf das wasserfreie Salz übersättigt ist, findet eine Abscheidung dieser Form nur sehr träge statt.

Bei der relativ grossen Verschiedenheit der Löslichkeit der erwähnten Salzformen ist es keineswegs ausgeschlossen, dass noch Zwischenformen existiren; es scheint aber, dass von allen möglichen Modificationen die drei beschriebenen Salzformen die beständigsten sind.

II. Nickeljodat.

Rammelsberg¹⁾, der Entdecker des Nickeljodats, giebt an, ein Monohydrat dadurch erhalten zu haben, dass er frisch gefälltes Nickelhydroxyd mit Jodsäure oder Nickelsulfat mit Natriumjodat in wässriger Lösung zusammenbrachte und eindampfte. Wenn er den Rückstand mit Wasser auszog, so blieb das Monohydrat in Form eines hellgrünen Pulvers zurück. Clarke²⁾ erhielt dieses Salz nicht, dagegen wie bei dem Kobaltjodat ein Hexahydrat. Ditté³⁾ isolirte beim Eindunsten von Nickelnitrat und Jodalkali bei gewöhnlicher Temperatur ein Trihydrat in Gestalt grüner, durchscheinender, prismatischer Krystalle mit gestrichelter Oberfläche. Doch wurde letzteres Hydrat nicht immer, sondern nur oft erhalten.

Ogleich ich auch hier die gegebenen Vorschriften innehielt und die Versuche häufig wiederholte, ist es mir nicht gelungen, auch nur ein einziges dieser Hydrate darzustellen.

Bei Befolgung der von Rammelsberg gegebenen Vorschrift wurde Dihydrat gewonnen. Dasselbe entstand auch, wenn ich nach Dittés Angaben arbeitete, bei Temperaturen über 20°, bei niederen dagegen krystallisirte das Tetrahydrat.

¹⁾ loc. cit.

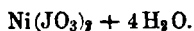
²⁾ loc. cit.

³⁾ loc. cit.

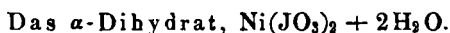
Ich fand eine wasserfreie Form, zwei Dihydrate und ein Tetrahydrat vom Nickeljodat auf.

Die analytischen Daten wurden nach den beim Kobaltjodat beschriebenen Methoden gewonnen.

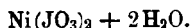
Das Tetrahydrat, $\text{Ni}(\text{JO}_3)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$, bildete sich, wenn Natriumjodat und Nickelnitrat oder Nickelnitrat und Jodsäure in verdünnten Lösungen und äquivalenten Verhältnissen gemischt und bei $0-10^\circ$ zur Krystallisation hingestellt wurden. Es ist ein grünes Salz, dessen Einzelkrystalle als Prismen mit sechseckigen Flächen und abgestumpften Ecken und Kanten auftreten. Der Habitus ist derjenige des entsprechenden Kobaltsalzes. Aus diesem Salze gelang es nicht, das Wasser durch Erhitzen auszutreiben, da es schon unter 100° langsam neben Wasser, Jod und Sauerstoff abgibt. Der Wassergehalt ist daher indirect bestimmt worden.



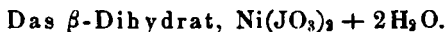
Ber. Ni 12.19,	JO_3 72.84,	H_2O 14.97.
Gef. » 12.14, 12.11, 12.14,	» 72.43, 72.40,	» 14.92, 14.91.



Aus einer Mischung von Nickelnitrat und Jodsäurelösung lässt sich das α -Dihydrat mit Leichtigkeit erhalten, wenn man die Temperatur von $25-30^\circ$ für die Krystallisation innehält. Es scheidet sich zuerst, eine Bestätigung der Ostwald'schen Regel, ein sehr labiles Hydrat ab, das blumenkohlartige, sehr voluminöse Massen bildet, die aber nach einigen Tagen vollständig in eine Modification von strahligh krystallinischer Structur übergehen. Die Krystalle sind grün und sitzen in Krusten an den Gefässwänden.



Ber. Ni 13.16,	JO_3 78.74,	H_2O 8.10.
Gef. » 13.16, 13.14, 13.20,	» 78.42, 79.02, 78.55,	» 8.06, 8.16, 8.08.



Als die eben besprochene Modification mit Wasser von 50° etwa eine halbe Stunde in Berührung geblieben war, zeigte sich die Concentration der Lösung nur etwa halb so gross wie vorher, eine Andeutung dafür, dass ein neuer Bodenkörper entstanden war. Die Analyse wies aber darauf hin, dass derselbe ebenfalls ein Dihydrat sei. Um den Wassergehalt ganz sicher zu stellen, filtrirte ich den Bodenkörper nach 34 Stunden langer Digestion bei 50° ab, wusch

ihn mit Wasser von dieser Temperatur und trocknete ihn bei derselben. Der Wassergehalt lässt sich hier ebensowenig aus dem beim Erhitzen entstehenden Verlust bestimmen, wie bei den früher erwähnten Hydraten, da zugleich nachweisbare Mengen von Jod auftreten. Ich verfuhr daher folgendermaassen. Eine abgewogene Menge wurde mit Hülfe eines Porzellanschiffchens in ein Verbrennungsrohr eingeführt, dessen Länge so bemessen war, dass noch Platz für eine Silberspirale übrig blieb. Dann wurde vorsichtig erhitzt und das abgegebene Wasser mit Hülfe eines Luftstromes in ein gewogenes Chlorcalciumrohr übergeführt.

1.0764 g Stbst.: 0.0878 g H_2O .

$\text{Ni}(\text{JO}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. Ber. H_2O 8.10. Gef. H_2O 8.16.

Diese Form des Dihydrats ist häufig der mit α bezeichneten in vereinzeltten Krystallen beigemengt; sie entsteht direct, sobald man die Lösungen der Ausgangsmaterialien bei 50—70° zusammen giebt. Die Krystalle sind denjenigen des Tetrahydrates ähnlich, und bilden kurze Prismen mit glänzenden Flächen.

Das Dihydrat des Nickeljodats tritt demnach in zwei isomeren, der Löslichkeit nach scharf von einander verschiedenen Formen auf. Krystallographisch bedürfen sie noch der näheren Definition.

Das wasserfreie Nickeljodat, $\text{Ni}(\text{JO}_3)_2$,

gewinnt man am leichtesten durch Erhitzen von Nickelnitrat und Jodsäure in 10 Theilen 40-procentiger Salpetersäure. Man erhält dann zuerst eine Mischung einer wasserhaltigen und wasserfreien Substanz. Indessen geht jene vollständig in diese über, sobald die Wasserbadtemperatur während einiger Stunden eingewirkt hat. Die Umwandlung wird befördert durch öfteres Umrühren mit einem Glasstabe. Das Salz bildet mikroskopisch kleine Nadeln, die im durchfallenden Lichte farblos, als Pulver gelb gefärbt erscheinen, während die Hydrate grün sind. Etwas grössere, in Krusten zusammenhängende Krystalle kann man durch Erhitzen von Nickelnitrat und Jodsäurelösung im Einschlussrohr bei 120° erhalten. Ein Uebergang dieser wasserfreien Substanz in eine Hydratmodification konnte selbst nach drei Monate langer Berührung mit Wasser nicht beobachtet werden.

$\text{Ni}(\text{JO}_3)_2$. Ber. Ni 14.37, JO_3 85.63.

Gef. » 14.34, 14.26, » 85.32.

Löslichkeit von Nickeljodat in Wasser.

Die Löslichkeit der beschriebenen Salzmodificationen ist mit folgendem Ergebniss bestimmt worden.

Dauer des Schüttelns in Stunden	t°	Procentgehalt der Lösung an $\text{Ni}(\text{JO}_3)_2$	Mole Salz auf 100 Mole Wasser
Tetrahydrat, $\text{Ni}(\text{JO}_3)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$.			
20	0°	0.73	0.033
12	18	1.01	0.045
1/4	30	1.41	0.063
α -Dihydrat, $\text{Ni}(\text{JO}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$.			
120	0°	0.53	0.023
6	18	0.68	0.030
3	30	0.86	0.039
1/4	50	1.78	0.080
β -Dihydrat, $\text{Ni}(\text{JO}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$.			
24	8°	0.52	0.023
3	18	0.55	0.0245
6	50	0.81	0.035
2	75	1.03	0.045
1/6	80	1.12	0.049
Anhydrid, $\text{Ni}(\text{JO}_3)_2$.			
290	30°	1.135	0.050
144	50	1.07	0.046
26	75	1.02	0.045
20	90	0.988	0.044

Löslichkeit von Nickeljodat.

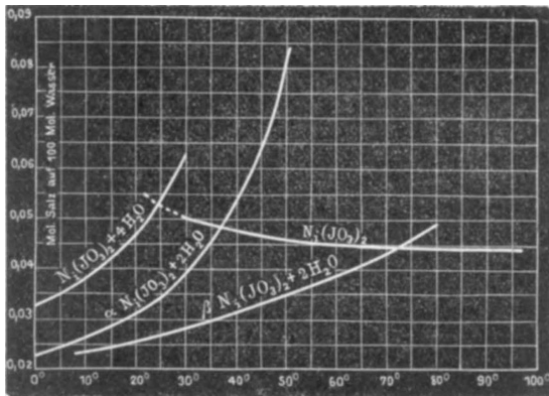


Fig. II.

Die Curventafel Fig. II ergibt ganz ähnliche Verhältnisse, wie die Untersuchung des Kobaltjodats ergeben hat. Die Existenz zweier Formen des Dihydrates lässt aber noch eine vierte Curve auftreten.

Von der sehr labilen, amorphen Modification, welche beim α -Dihydrat erwähnt wurde, konnte die Löslichkeit nicht bestimmt werden, da es sehr schwierig ist, sie zu isoliren.

Das Tetrahydrat ist, wie aus der Tabelle und der Curventafel hervorgeht, die am leichtesten lösliche, aber auch die labilste untersuchte Salzform. Ihrer Löslichkeitscurve fast parallel verläuft diejenige des α -Dihydrats; sie erweist sich dem Tetrahydrat gegenüber als stabil, dagegen als labil im Verhältniss zum β -Dihydrat und von 35° ab auch für das wasserfreie Salz. Das letztere ist oberhalb 75° das beständigste, unterhalb dieser Temperatur dagegen ist das β -Dihydrat die stabile Modification.

Auffallend ist auch bei dem Nickeljodat, ähnlich wie beim Cobaltjodat die Langsamkeit, mit welcher das Gleichgewicht zwischen Lösung und Bodenkörper erreicht wird. Die Bestimmungen waren daher sehr zeitraubend und erforderten sehr viele Analysen.

Zur Illustration dieses Punktes, für den Beispiele im Monohydrat des Mangansulfats ¹⁾, im wasserfreien Calciumchromat ²⁾, im Bleijodat etc. vorliegen, diene folgende Tabelle:

Salzmodificationen	Dauer des Schüttelns in Stunden		Gewichtsprocente an wasserfreiem Salz	
			ungesättigt	gesättigt
$\text{Co}(\text{JO}_3)_2$	$1\frac{1}{2}$	18°	0.29	—
	41	—	—	1.03
	$1\frac{1}{2}$	30	0.43	—
$\text{Co}(\text{JO}_3)_2$	41	—	—	0.89
	$1\frac{1}{2}$	50	0.52	—
	5	50	—	0.85
$\text{Co}(\text{JO}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	$1\frac{1}{2}$	0	0.30	—
	5	—	—	0.32
$\text{Ni}(\text{JO}_3)_2$	24	18	0.26	—
	40	—	—	0.33
	24	30	0.50	—
	172	—	1.04	—
	290	—	—	1.13
$\alpha \text{Ni}(\text{JO}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	20	0	0.46	—
	120	0	—	0.54
	1	30	0.72	—
	5	—	—	0.80

Bei einer Vergleichung der durch die Untersuchung von Kobalt- und Nickeljodat gewonnenen Ergebnisse findet man:

1. Beide Salze sind in wasserfreiem und wasserhaltigem Zustande bekannt. Der Gehalt der Hydrate an Krystallwasser beträgt zwei und vier Moleküle, während entgegen den bisherigen Angaben Salzhydrate mit unpaaren Werthen an Krystallwasser nicht isolirbar sind.

¹⁾ F. G. Cottrell, Journ. Chem. Phys. 4, No. 8, 637.

²⁾ F. Mylius, Wiss. Abhandl. d. Phys. Techn. Reichsanstalt 3, 473.

2. Die wasserfreien Salze sind in der Färbung verschieden von den Hydraten.

3. Die Lösungen zeigen die Färbung der Hydrate; sie enthalten die Salze also wahrscheinlich im hydratischen Zustande.

4. Die Anhydride beider Salze setzen sich mit ihrer Lösung sehr langsam ins Gleichgewicht, zumal bei niedriger Temperatur.

5. Die einander entsprechenden Modificationen beider Salze haben annähernd parallele Löslichkeitscurven.

6. Die Curven der Hydrate schneiden sich gegenseitig nicht, werden aber von der Curve des Anhydrids geschnitten.

Charlottenburg, den 26. Juni 1901.

377. A. Wohl und W. Aue: Ueber die Einwirkung von Nitrobenzol auf Anilin bei Gegenwart von Alkali.

[Mittheilung aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 26. Juni 1901.)

Die vorliegende Arbeit knüpft an die früher mitgetheilte eigenartige Beobachtung¹⁾ an, dass Nitrobenzol durch Alkali in *o*-Nitrophenol übergeführt wird. Bei den Versuchen zur näheren Aufklärung des Verlaufes der Reaction wurde u. a. auch Anilin zugegeben, um etwa entstehende Chinonderivate in fassbare Producte zu verwandeln.

Die Einwirkung von Anilin auf Nitrobenzol bei Gegenwart von Alkali ist schon vor 30 Jahren von Merz und Còray²⁾ studirt worden; dieselben fanden, dass sowohl Kalihydrat als auch das milder wirkende Natronhydrat beim Erwärmen eine stürmische, unter Umständen explosionsartige Umsetzung hervorrufen, bei der neben schwarzen, undefinirten Zersetzungsproducten in erheblicher Menge Azobenzol entsteht.

Sandmeyer³⁾ hat später diese Reaction zur technischen Darstellung des *o*-Methylazobenzols benutzt, indem er Nitrobenzol bei 180–200° allmählich zu einer Mischung von gleichen Teilen *o*-Toluidin und festem Natronhydrat zufließen liess.

Wird ein Gemenge von etwa gleichen Volumen Anilin und Nitrobenzol mit gepulvertem Kali oder Natronhydrat erhitzt und die

¹⁾ A. Wohl, diese Berichte 32, 3486 [1899]. Die Allgemeinheit dieser technisch nicht unwichtigen Reaction ist im Laboratorium der Chemischen Fabrik Griesheim-Elektron an einer ganzen Reihe von Fällen nachgewiesen worden; vgl. D. R.-P. 116790 vom 8. Juli 1899.

²⁾ Diese Berichte 4, 982 [1871].

³⁾ D. R.-P. 52839; vgl. Jacobson, diese Berichte 28, 2543 [1895].