Bei der Darstellung des Schwefelcyanäthers, dessen Existenz mir nach früheren Erfahrungen über die ausnehmend leichte Zersetzbarkeit der Schwefelcyanwasserstoffsäure (diese Annalen X S. 4) sehr zweifelhaft erschien, habe ich mich überzeugt, daß diese ölige Flüssigkeit, wenn sie über etwas Kalk rectificirt worden ist, wodurch sie von aller anhängenden Schwefelcyanwasserstoffsäure befreit wird, kein Schwefelcyan oder eine ähnliche Stickstoffverbindung enthält, sondern daß aller Stickstoff der Schwefelblausäure als Ammoniak in Verbindung mit Schwefelsäure zurückbleibt. Dieser Körper ist eine Verbindung, ähnlich dem Thialöl, allein so wie man sie erhält, scheint sie Schwefelkohlenstoff beigemischt zu enthalten. Mercaptan enthält der sogenannte Schwefelcyanäther keine Spur; er gibt mit essigs. Blei und Quecksilberoxyd keine der Reactionen, die das erstere so sehr auszeichnen. Sein Geruch ist durchaus nicht durchdringend oder lauchartig, sondern mehr stinkend zwiebelartig. Der Beimischung von Schwefelkohlenstoff mag es zuzuschreiben seyn, daß er mir auch von Thialöl einigermaßen verschieden zu seyn schien.

Ueber eine neue Verbindung des Jods mit Sauerstoff, Ueberjodsäure,

von

F. Ammermüller und G. Magnus.

Man kennt bekanntlich 3 Verbindungen des Chlors mit Sauerstoff, welche alle Eigenschaften von Säuren besitzen; die eine ist die Säure in den Bleichsalzen, die andere die Chlorsäure und die dritte die von Stadion entdeckte Ueberchlorsäure. Das relative Verhältniß des Sauerstoffs ist in diesen Säuren wie 3 : 5 : 7.

Von dem Jod, in seinem Verhalten dem Chlor so ähnlich, kannte man zeither nur eine Verbindung mit Sauerstoff, nämlich die Jodsäure, welche in ihrer Zusammensetzung der Chlorsäure entspricht; sie enthält nämlich ebenfalls 5 Atome Sauerstoff auf 2 At. Jod. Mitscherlich hat allerdings die Bildung von jodigsauren Salzen wahrscheinlich gemacht, mit Gewißheit liefs sich aber die Existenz einer jodigen Säure nicht darthun, weil sich diese Salze ganz wie Doppelsalze von jodsaurem Salz mit Jodmetall verhalten; Weingeist löst z. B. Jodnatrium daraus auf und hinterläfsst jodsaures Natron. Eine höhere Oxydationsstufe des Jods als die Jodsäure kannte man zeither nicht. Magnus und Ammermüller haben nun neuerlich eine Jodsäure entdeckt, welche auf 2 At. Jod 7 Atome Sauerstoff enthält und die mithin eine der Ueberchlorsäure analoge Zusammensetzung besitzt. Die Veranlassung zu dieser schönen Entdeckung gab die Darstellung von jodsaurem Natron, nach der Methode welche in dem Magazin für Pharmacie XXXIV p. 30 angegeben ist. Es wird nämlich darnach durch ein Gemenge von Jod und Wasser so lange Chlorgas geleitet, bis das Jod vollständig aufgelöst ist, man setzt alsdann kohlensaures Natron zu der Flüssigkeit, wodurch ein bedeutender Niederschlag von Jod entsteht, der durch wiederholtes Hineinleiten von Chlor wieder aufgelöst wird. Dies wird so lange fortgesetzt, bis beim Neutralisiren mit kohlensaurem Natron die Flüssigkeit ganz klar bleibt.

In den Versuchen von Ammermüller und Magnus war mehr kohlensaures Natron zugesetzt worden als zur Neutralisation erforderlich war, und da die Flüssigkeit noch gefärbt schien, so liefs man, gröfserer Sicherheit halber, einen Ueberschuß von Chlor hineinströmen. Man bemerkte nun beim Abdampfen dieser Flüssigkeit, dafs sie trübe wurde und ein weifses schweres glänzendes krystallinisches Pulver absetzte, welches trocken, auf glühende Kohlen geworfen

verpuffte; die nähere Untersuchung dieses Körpers zeigte, daß er aus Natron und der neuen Ueberjodsäure zusammen gesetzt sey. Die Zusammensetzung der Ueberjodsäure ließ sich leicht durch die Menge Sauerstoff ermitteln, die eine gegebene Quantität eines überjodsauren Salzes bei dem Glühen lieferte, denn diese Salze zerlegen sich durch die Wärme genau wie die überchlorsauren Salze in Jodmetall und in Sauerstoffgas. Auf diese Weise zersetzt lieferten 1,5638 Grm. neutrales überjodsaures Silberoxyd 252 C. C. Sauerstoffgas bei 22,6° C. und 337''' B. Der Rückstand war sehr schmelzbar ganz unauflöslich in Salpetersäure, er war ganz reines Jodsilber; sein Gewicht betrug 1,22 Grm. Dieses Salz bestand mithin in 100 Theilen aus:

		Jod	42,328	Jod	42,328	
Jodsilber	78,578	{ = Silber	36,250	{ = Silber	36,250	} Oxyd
Sauerstoff	21,249	{ = Sauerst.	21,422	{ = Sauerst.	2,683	
	<u>99,827</u>		<u>100</u>		<u>100</u>	

Beim Glühen des überjodsauren Silberoxyds erhält man neben dem Sauerstoff der Jodsäure den Sauerstoff des Silberoxyds, beide sind in 100 durch die Analyse erhaltenen 9,422 p. c. begriffen; zieht man davon den Sauerstoff ab, der mit dem Silber zu Oxyd verbunden war, 2,683, so bleiben 18,739 Sauerstoff, die der Ueberjodsäure angehören; beide verhalten sich zu einander wie 1 : 7. Darnach enthält mithin die Ueberjodsäure 7 Atome Sauerstoff und ihre Zusammensetzung ist:

			in 100 Th.
2 At Jod	=	1578,390	69,286
7 » Sauerstoff	=	700,000	30,714
		<u>2278,390</u>	<u>100</u>

Die Ueberjodsäure ist eine im concentrirten Zustande sehr saure, etwas metallisch schmeckende Flüssigkeit; sie kann in

der wässrigen Lösung bis zum Kochen ohne Zersetzung erlitzt werden. Beim gelinden Abdampfen krystallisirt sie leicht, die Krystalle sind luftbeständig. In einer höheren Temperatur werden sie zerlegt in Sauerstoff und Jodsäure, welche zuletzt ebenfalls in Jod und Sauerstoff zerfällt. Chlorwasserstoffsäure zerlegt sie in Chlor und Chlorjod. Die Ueberjodsäure bildet zwei Reihen von Salzen, von denen die eine den überchlorsauren entspricht; in dieser verhält sich der Sauerstoff der Säure zu dem der Base wie 7 : 1, in der andern ist der Sauerstoff der Basis doppelt so groß, das Verhältniß ist nämlich wie 7 : 2.

Ueberjodsäure Salze.

Ueberjodsaures Kali, neutrales. Zur Darstellung dieses Salzes nimmt man eine Auflösung von jodsaurem Kali, vermischt sie mit Aetzkali oder kohlensaurem Kali und leitet nun so lange Chlorgas durch diese Mischung, bis nichts mehr aufgenommen wird; es schlägt sich in kleinen weißen schwerflüchtigen Krystallen nieder, welche in Hinsicht auf ihr äußeres Ansehen, dem überchlorsaurem Kali ähnlich sind. Das Salz enthält kein Wasser und hinterließ beim Glühen Jodkalium. Eine analytische Bestimmung des Rückstandes und des entwickelten Sauerstoffgases bestätigte die durch die Analyse des Silbersalzes gefundene Zusammensetzung der Ueberjodsäure.

Basisches überjodsaures Kali. Man erhält dieses Salz sehr leicht, wenn das vorübergehende neutrale überjodsäure Kali mit Kalhydrat vermischt und abgedampft wird; es bildet weiße Krystalle, welche beim Glühen Sauerstoff entwickeln und ein Gemenge von Kali und Jodkalium hinterlassen.

100 Theile Salz lieferten 77,735 Jodkalium und Kali und 22,198 Sauerstoff. Wenn es nach der Formel $J_2 O_7 + 2 KO$ zusammengesetzt ist, würde es der Rechnung nach 76,866

Jodkalium und Kali, sodann 23,134 Sauerstoff geliefert haben. Dies läßt nun aber einen Wassergehalt des Salzes, da weitere Versuche darüber nicht angestellt wurden, in Ungewissheit. Wenn das Salz nämlich aus 1 At. Ueberjodsäure, 2 At. Kali und 1 At. Wasser zusammengesetzt wäre, so würde nach dem Glühen ein Gemenge von Jodkalium mit *Kalihydrat* zurückbleiben, und zwar von beiden zusammen 77,3 für 100 Theile Salz, was von dem Versuche weniger abweicht als die Rechnung.

Basisches überjodsaures Natron. Das Salz, welches zur Entdeckung der Ueberjodsäure Veranlassung gegeben hat, erhält man, wie früher bemerkt worden ist, indem man durch ein Gemenge von jodsaurem und kohlsaurem Natron Chlorgas leitet; am reichlichsten bildet es sich in diesem Falle, wenn die Auflösung heiß erhalten wird; es entsteht ebenfalls durch Erhitzen von jodsaurem Natron mit chlorigsaurem Natron, dieses letztere scheint auch in dem vorhergehendem Wege seine Bildung zu bedingen. Anstatt des kohlsauren Natrons kann man auch Aetznatron nehmen. Die Formel für seine Zusammensetzung ist

Das basische überjodsaure Natron ist in kaltem Wasser beinahe unlöslich, in heißem löst es sich leichter; es besitzt die bemerkenswerthe Eigenschaft, daß es erst in der Weißglühhitze seinen Sauerstoff vollständig fahren läßt. Bei gewöhnlicher Glühhitze entweichen 10,258 p. c. Krystallwasser und von den darin enthaltenen 8 Atomen Sauerstoff nur 6 Atome; es müssen danach 2 Atome mit Jodkalium und Natriumoxyd verbunden zurückbleiben; dieser Rückstand muß mithin enthalten:

Man kann ihn nach Magnus und Ammermüller betrachten als eine Verbindung von Jodoxyd mit 2 At. Natron

oder als ein Gemenge von Jodnatrium mit einer aus 2 At. Jod und 3 At. Sauerstoff zusammengesetzten jodigen Säure, verbunden mit 3 At. Natron.

Am wahrscheinlichsten ist dieser Rückstand ein Gemenge von Jodnatrium mit Natriumhyperoxyd nach der Formel

Nach dieser Formel enthielte das Natriumhyperoxyd 3 At. Sauerstoff, ähnlich dem Kaliumhyperoxyd; es ist Davy, Gay-Lussac und Thenard nicht gelungen, das Natrium mit mehr als 2 At. Sauerstoff zu verbinden. Die Ursache kann darin liegen, daß dieses Hyperoxyd sehr wenig schmelzbar ist und daß deswegen ein Theil des Natriumoxyds der Verbindung mit Sauerstoff entgeht. Es wäre in allen Fällen sehr sonderbar, wenn in der beschriebenen Zersetzung, wo die günstigsten Umstände zur Bildung des Hyperoxyds vorhanden sind, die Entstehung desselben ausbleiben sollte. Daß sich die Kaliverbindung auf eine andere Weise verhält, kann von einem Wassergehalt herrühren.

Dieses Verhalten mag nun seyn wie es wolle, der Rückstand besitzt folgende Eigenschaften: er zieht Feuchtigkeit aus der Luft an und scheidet Jod auf seiner Oberfläche ab. In kaltem Wasser ist er schwer, in heißem leichter löslich; bei seiner Auflösung in heißem Wasser wird jodsaures Natron gebildet. Die Auflösung in kaltem Wasser färbt rothes Lakmuspapier blau und bleicht es allmählig. Durch Kochen verliert sie diese Eigenschaft, indem sich jodsaures Natron bildet. Durch Auflösen des basischen überjodsauren Natrons in wässriger Ueberjodsäure erhält man das neutrale Salz; es unterscheidet sich von dem entsprechenden Kalisalze durch seine Leichtlöslichkeit; die Krystalle verändern sich nicht an der Luft.

Ueberjodsaures Silberoxyd. Die Ueberjodsäure bildet mit Silberoxyd drei Verbindungen, ein neutrales wasserfreies Salz und zwei basische wasserhaltige.

Das neutrale Salz ist orangegelb; man erhält es leicht, wenn man das basisch überjodsaure Natron in verdünnter Salpetersäure auflöst und salpetersaures Silberoxyd zusetzt; es entsteht ein grünlich gelber Niederschlag, welcher durch Waschen und Auflösen in verdünnter Salpetersäure beim Abdampfen in der Wärme in wasserfreien Krystallen erhalten werden kann. Er ist nach der Formel $J_2 O_7 + Ag O$ zusammengesetzt.

Dieses neutrale überjodsaure Silberoxyd wird merkwürdigerweise durch kaltes und heißes Wasser in zwei basische Verbindungen zersetzt, die sich durch ihren Gehalt an Krystallwasser von einander unterscheiden. Dabei nimmt das Wasser reine Ueberjodsäure auf, ohne eine Spur von Silberoxyd. Dies gibt ein leichtes und einfaches Mittel ab, um sich diese Säure darzustellen. Man darf dieses Wasser nur abdampfen, um die Säure krystallisirt zu erhalten.

Bei Behandlung des neutralen Silbersalzes mit kaltem Wasser wird es sogleich strohgelb und zerfällt, das Wasser wird wie bemerkt sauer. Das nämliche strohgelbe Salz wird erhalten, wenn eine gesättigte heiße Auflösung von dem oben erwähnten Niederschlage von überjodsaurem Silber in Salpetersäure durch Abkühlen krystallisirt. Das strohgelbe Salz enthält auf 1 At. Säure 2 At. Silberoxyd u. 3 At. Wasser.

Wird dieses gelbe basische Salz mit heißem Wasser behandelt, so wird es dunkel schwarzroth und unterscheidet sich alsdann von dem gelben Salze darin, daß es auf die nämliche Quantität Säure und Base nur 1 At. Wasser enthält.