Ueber die Darstellung und das Verhalten der Ueberjodsäure;

von *Bengieser* aus Pforzheim.

Die Herren Ammermüller und Magnus haben in ihrer Abhandlung über die Ueberjodsäure mehr die überjodsauren Salze studirt, als sie die Eigenschaften der reinen Säure kennen lehrten; es war daher noch nöthig, diese kleine Lücke auszufüllen; Herr Prof. Liebig übertrug mir diese Arbeit, und ich theile im Folgenden die unter seiner Leitung gefundenen Resultate mit.

Das basisch überjodsaure Natron bereitete ich nach der Methode, wie sie von den Hn. A. und M. angegeben ist. Statt Aetznatron wendete ich kohlen-saures Natron an, dieses setzte ich zu dem gebildeten Chlorjod, brachte nun die Flüssigkeit zum Kochen, und leitete so lange Chlorgas durch, als das basische Salz noch niederfiel. Ich fand, daß auf 1 Theil Jod 7 Theile lufttrocknes kohlen-saures Natron gerade hinreichend sind. Bekanntlich haben die Herren Ammermüller und Magnus die Eigenschaft des neutralen überjodsauren Silberoxyds sich mit Wasser in basisches Salz und freie Ueberjodsäure zu zerlegen, benutzt, um die Säure rein darzustellen. Da die Darstellung des neutralen Silbersalzes etwas weitläufig ist, so suchte ich einen andern Weg. Es war zu vermuthen, daß die Baryt- und Bleisalze unlöslich sind; nachdem ich mich vorläufig von der Richtigkeit dieses Verhaltens überzeugt hatte, versuchte ich das Natronsalz in Essigsäure zu lösen. Ich zog die Lösung in Essigsäure der in Salpetersäure vor, um das Blei- oder Barytsalz vollständiger fallen zu können, da diese Salze in freier Salpetersäure löslich sind.

Das Natronsalz löste sich in der Wärme sehr leicht in Essigsäure, es war nur so viel Essigsäure zur Lösung nöthig,

daß die Flüssigkeit schwach sauer reagirte. Beim Erkalten krystallisirte aus der Flüssigkeit ein Salz, was sich leicht im Wasser löste, und dessen Lösung vollkommen neutral war; an der Luft verwitterte dieses Salz langsam; diesem Verhalten nach hielt ich es für neutrales überjodsaures Natron mit Krystallwasser. Die Lösung dieses Salzes gab mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt einen weißen Niederschlag, der sich nur sehr schwer in Salpetersäure löste und beim Erwärmen seine weisse Farbe behielt; demnach konnte es nicht leicht überjodsaures Salz seyn, es hatte vielmehr alle Eigenschaften des jodsauren Salzes. — Ich nahm mit dem Salz zwei Analysen vor.

0,617 Silbersalz gaben für sich geglüht 0,507 Jodsilber.

Die Zusammensetzung dieses Salzes ist also: Berechnet enthält jodsaures Silberoxyd:

82,17 Jodsilber.	82,52 Jodsilber.
17,83 Sauerstoff.	17,48 Sauerstoff.
<hr/> 100,00.	<hr/> 100,00.

0,349 Silbersalz gaben mit Salzsäure eingedampft 0,175 Chlorsilber.

Daraus erhält man: Berechnet enthält jodsaures Silberoxyd:

40,57 Silberoxyd.	40,36 Silberoxyd.
59,43 Jodsäure.	59,64 Jodsäure.
<hr/> 100,00.	<hr/> 100,00.

Nach diesen Analysen ist das Silbersalz neutrales jodsaures Silberoxyd ($\text{Ar} + \frac{1}{2}\text{J}$). Weil ich mir dieses Verhalten nicht erklären konnte, nahm ich eine Analyse des vermeintlichen neutralen überjodsauren Natrons vor. Das Salz, was zur Analyse angewendet wurde, war von allem Krystallwasser befreit.

0,433 Natronsalz gaben beim Glühen 73,312 C. C. Sauerstoffgas bei 0° und 28 Zoll Barometerstand; im Rückstand blieb Jodnatrium. Demnach enthält das Salz:

Jodsaures Natron enthält berechnet:

24,21 Sauerstoff.	25,31 Sauerstoff.
75,79 Jodnatrium.	74,69 Jodnatrium.
<hr/> 100,00.	<hr/> 100,00.

Das aus der Lösung in Essigsäure krystallisirende Salz war demnach neutrales jodsaures Natron. Das überjodsaure Natron wurde also durch Essigsäure zu jodsaurem reducirt; ich hatte nun zu untersuchen, was für eine Verwandlung die Essigsäure dabei erlitt.

Es war denkbar, daß aus Essigsäure Ameisensäure entstand; um dieß zu untersuchen, dampfte ich die Lösung des Natronsalzes in Essigsäure zur Trockniß, zog die trockne Masse mit Alkohol aus, von der geistigen Lösung destillirte ich den Weingeist ab, und löste den Rückstand in Wasser. In dieser Lösung konnte ich nun die Ameisensäure sehr deutlich nachweisen. Die gegenseitige Zersetzung der Ueberjodsäure und Essigsäure ergibt sich leicht:

$$\begin{array}{rcl}
 & \text{C.O.H.} & \\
 1 \text{ At. Essigsäure:} & 4 \ 3 \ 6 & \text{verwandelt} \\
 2 \text{ At. Ueberjods. in Jodsäure, nimmt also} & 4 & \text{auf} \\
 & 4 \ 7 \ 6, & \text{worausman} \\
 2 \text{ At. Ameisensäure} & = & 4 \ 6 \ 4 \\
 \text{und } 1 \text{ At. Wasser} & = & 1 \ 2 \text{ erhält} \\
 & 4 \ 7 \ 6. &
 \end{array}$$

Ich nahm nun die Lösung des basisch überjodsauren Natrons in verdünnter Salpetersäure unter gelinder Erwärmung vor, vermied aber einen Ueberschuß von Salpetersäure. Diese Lösung fällte ich mit salpetersaurem Bleioxyd, es fiel ein reichlicher weißer Niederschlag, der beim Trocknen an der Luft gelblich wurde. In der vom Bleisalz abfiltrirten Flüssigkeit konnte ich mit Silberlösung keine Ueberjodsäure mehr nachweisen, dieß findet übrigens statt, so bald man zu viel Salpetersäure angewandt hat, man sättigt dann die

freie Salpetersäure mit reinem kohlensauren Bleioxyd, und erhält so doch alle Ueberjodsäure.

Dieses Bleisalz habe ich in der Wärme mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt; ich fand, daß man überschüssige Schwefelsäure vermeiden muß, weil ein Ueberschuß die Krystallisation der Ueberjodsäure sehr schwer macht, und oft ganz verhindert, dagegen bringt es gar keinen Nachtheil, wenn man etwas von dem Bleisalz unzersetzt läßt, man hat nicht zu befürchten, Blei in der Lösung der Säure zu haben. — Die wässrige Lösung der Säure konnte ich von dem schwefelsauren Blei nicht durch Papier abfiltriren, weil selbst bei gewöhnlicher Temperatur ein Theil der Säure zu Jodsäure reducirt werden kann, ich goß deshalb die Flüssigkeit nur von dem sich abgesetzten Niederschlag ab. Die Säure dampfte ich nun bei gelinder Wärme ein, bis sie in der Wärme zu krystallisiren begann, es bildete sich eine Krystallhaut, worauf die Krystalle in strahligen Parthien angedeutet waren. Diese Säure stellte ich über Schwefelsäure unter die Glocke der Luftpumpe, die Krystallisation ging aber dabei nicht weiter vor sich, ich war deshalb genöthigt, die Säure bei ganz gelinder Wärme so weit einzudampfen, bis sie vollkommen trocken und krystallisirt war.

Auf diese Weise erhielt ich die Säure in farblosen Krystallen, die ich, so weit es die Deutlichkeit der Krystalle zuließ, für schiefe rhombische Säulen erkannte. Die trockne Säure in einem Bad von Schwefelsäure erhitzt, schmilzt bei 130° C., ohne sich zu zersetzen, beim Erkalten nimmt sie wieder ihre vorige Krystallisation an, bei 160° C. verliert sie ihr Krystallwasser, und bei $188-190^{\circ}$ verwandelt sie sich unter rascher Sauerstoffgasentwicklung in Jodsäure. Läßt man die Säure an feuchter Luft stehen, so zerfließt sie sehr bald, über Schwefelsäure kann sie unter einer Glocke längere Zeit fest erhalten werden. — In Alkohol und Aether

ist die krystallisirte Säure ziemlich leicht löslich; diese Lösungen scheinen beim Kochen im verdünnten Zustande keine Veränderung zu erleiden.

Wird die wäßrige Lösung der Säure mit Phosphor erhitzt, so bildet sich Phosphoroxyd und Phosphorsäure; man kann es vollkommen frei von Phosphor erhalten, wenn man den Phosphor so lange in der Säure erhitzt, als er noch flüssig bleibt; das gebildete, noch mit Phosphor verunreinigte, Phosphoroxyd wird nun unter Wasser zerrieben, und das zerriebene noch einmal mit der Säure gekocht, man erhält dann reines schön rothes Phosphoroxyd*). Erhitzt man die krystallisirte Säure mit Phosphor, so entsteht unter heftiger Explosion ebenfalls Phosphoroxyd. In beiden Fällen wird die Säure vollständig ihres Sauerstoffs beraubt und Jod in Freiheit gesetzt. Auf Schwefel wirkt die wäßrige Lösung der Säure beim Kochen nicht oxydirend.

Kocht man die wäßrige Ueberjodsäure mit Ameisensäure, so wird unter Freiwerden von Jod die Ameisensäure in Kohlensäure verwandelt, die Reaction ist sehr energisch; dasselbe findet bei der Weinsäure und Kleesäure statt, nur geht die Zersetzung langsamer vor sich. Das Verhalten der Essigsäure habe ich schon früher erwähnt; von freier Säure wird diese übrigens auch in Kohlensäure unter Freiwerden

*) Da sich nun eine Auflösung von basischem überjodsauren Natron in verdünnter Salpetersäure gegen Phosphor auf ähnliche Weise verhält, wie die reine Ueberjodsäure, so gibt dies ein leichtes und einfaches Mittel, sich das Phosphoroxyd im reinsten Zustande darzustellen; da ferner die Ueberjodsäure vollkommen reducirt, und Jod frei wird, so läßt sich daraus schließen, daß auch Jodsäure oder jodsaures Natron, letzteres bei Gegenwart von freier Schwefelsäure, zur Darstellung von Phosphoroxyd benutzt werden kann. Dieser Schluß hat sich vollkommen bestätigt.

von Jod verwandelt. Jodsäure verhält sich gegen diese Säuren auf analoge Weise.

Die Metalle werden von der wässrigen Ueberjodsäure größtentheils oxydirt.

Auf Zinkfeile wirkt die Säure schon bei gewöhnlicher Temperatur, wendet man einen Ueberschuß von Zink an, so wird die Säure unter Freiwerden von Jod vollkommen reducirt, das Zink verwandelt sich in Zinkoxyd; dasselbe Verhalten zeigt Kupferfeile, es bildet sich aber hier jodsaures Kupferoxyd, was sich in weißen Flocken niederschlägt. Metallisches Eisen wird zu Eisenoxyduloxyd oxydirt; Quecksilber verwandelt sich in Quecksilberoxydul. Metallisches Blei und Zinn in Blattform werden nur sehr wenig von der Säure angegriffen.

Sättigt man die Säure vollkommen mit kohlensaurem Natron, so daß die Lösung ganz neutral ist, so reagirt die Flüssigkeit nach der Fällung mit neutralem salpetersaurem Baryt sauer, es fällt also ein basisches Barytsalz nieder. Ganz wie das Barytsalz verhalten sich Blei- und Kalksalze. Das Bleisalz ist weiß, wird aber durch Erhitzen gelb, aus der heißen Lösung wird es gleich gelb gefällt. Die Veränderung der Farbe beruht hier, wie es von den Herren A. und M. beim Silbersalz klar nachgewiesen ist, auf einem Verlust von Wasser, da dieses Salz schon beim Trocknen an der Luft sich allmählig gelb färbt, ohne die geringste Zersetzung erlitten zu haben. Aehnliche Erscheinungen finden bei den Quecksilberoxydul- und Quecksilberoxydsalzen statt; versetzt man neutrales überjodsaures Natron mit salpetersaurem Quecksilberoxydul, so fällt ein gelber Niederschlag, der bei gelindem Erwärmen braunroth wird; mit Quecksilberoxydsalz bildet sich ein weißer Niederschlag, der beim Erwärmen gelblich wird. — Mit salpetersaurem Kupferoxyd bildet das neutrale Natronsalz eisen zeisiggrünen Niederschlag, dessen Farbe beim Erhitzen

intensiver wird; Eisenoxydul- und Eisenoxydsalze bilden weißlichgelbe Niederschläge. Alle diese Niederschläge lösen sich leicht in verdünnter Salpetersäure.

Magnus und Ammermüller haben gefunden, daß basisch überjodsaures Natron, bis zum Glühen in einem Platintiegel erhitzt, einen sehr schwer löslichen Rückstand hinterläßt, welcher an der Luft Wasser anzieht, und nach und nach Jod abscheidet. Nach den von ihnen ausgemittelten Thatsachen muß dieser Rückstand nach der Formel $J_2 Na_2 O_2$ zusammengesetzt seyn; die Untersuchungen von Balard haben uns nun mit der wahren Zusammensetzung der Säure in den Bleichsalzen bekannt gemacht, sie ist unterchlorige Säure, und das basische Natronsalz dieser Säure würde durch die obige Formel ausgedrückt werden können, wenn man anstatt 2 Jod 2 Atome Chlor substituirt. Ich werde mich damit beschäftigen, die Existenz einer unterjodigen Säure näher darzuthun.

Künstliche Bildung von krystallisirtem Schwefelkies; von *Wöhler*.

Wenn man ein inniges Gemenge von Eisenoxyd (z. B. geglühten Brauneisenstein), Schwefel und Salmiak in einem Glaskolben langsam bis zur vollständigen Sublimation des Salmiaks erhitzt, die Masse langsam erhalten läßt und mit Wasser übergießt, so sieht man schwere messinggelbe Octaëder und Tetraëder sich zu Boden setzen, die identisch mit gewöhnlichem Schwefelkies sind. Die Krystalle sind um so größer und deutlicher, je größer die Masse der angewendeten Mischung war