XXIX.

Ueber die Einwirkung der Salpetersäure auf das Jod.

Von

M. E. Millon.

(Annales de Chim. et de Phys. Nov. 1844.)

Die Oxydation des Jods durch Salpetersäure hat sehr zahlreiche Untersuchungen veranlasst, welche zu wenig Interesse darbieten, als dass ich versuche, sie auseinander zu setzen. Diese Untersuchungen bezweckten vorzüglich die raschere Bereitung der Jodsäure. Ehe ich einer gänzlich verschiedenen Bereitungsmethode den Vorzug gab, musste ich sorgfältig die oxydirende Einwirkung der Salpetersäure auf das Jod untersuchen. Der Zustand der Reinheit, in welchem ich die Salpetersäure anwandte, und die genaue Bestimmung ihres Wassergehaltes haben mir erlaubt, indem ich dieselbe als Mittel zur Darstellung der Jodsäure benutzte, deutlich genug alle Stadien ihrer Einwirkung zu erkennen und einige neue Thatsachen zu entdecken, unter andern die Existenz einer neuen Sauerstoffverbindung des Jods, welche sich durch JO_4 ausdrücken lässt. Die Existenz dieser letztern Verbindung, welche ich *Unterjodsäure* nennen werde, giebt einen interessanten Beitrag zur Geschichte des Jods; sie ist ausserdem für mich ein sehr schätzbarer Führer geworden bei dem Studium ganz neuer Producte, welche sich sowohl an die Jodsäure, als an die Unterjodsäure anschliessen, und die einfache Constitution derselben liefert wichtige Thatsachen zur Schätzung der allgemeinsten Bestrebungen der chemischen Verwandtschaft.

Ich begnüge mich, hier die Wirkung der Salpetersäure auf das Jod auseinander zu setzen; die Verbindungen, welche ich eben angedeutet habe, werden Gegenstand einer andern, dieser beigefügten Arbeit sein.

Die Einwirkung der Salpetersäure auf das Jod variirt mit dem Wassergehalte der Säure.

1) Salpetersäure, welche 4 Aequivalente Wasser enthält, so wie eine noch wasserhaltigere, oxydirt das Jod nicht. Das in der Wärme darin gelöste Jod bringt eine violette Färbung hervor, und schlägt sich beim Erkalten wieder nieder, ohne Jodsäure zu bilden. Es erklärt sich dieses Verhalten durch eine interessante

Erscheinung, welche die Salpetersäure von diesem Wassergehalte in Berührung mit Jodsäure selbst darbietet. Die Jodsäure löst sich ohne scheinbare Einwirkung darin auf; aber wenn man einige Blasen Stickstoffoxydgas in diese Lösung treten lässt, so reducirt die sich bildende salpetrige Säure sehr bald die Jodsäure, und Jod scheidet sich ab. Das Jod würde sich auf Kosten der verdünnten Salpetersäure nur zu einer salpetrigsauren Verbindung oxydiren können; aber indem diese letztere die Jodsäure reducirt, befindet sich das Jod in der verdünnten Salpetersäure zwischen zwei entgegengesetzten und ohne Zweifel gleichen Kräften, welche Gleichgewicht herbeiführen.

2) Sobald die Salpetersäure 2 bis 3 Aequivalente Wasser enthält, so oxydirt sie das Jod mit Hülfe der Wärme. Die salpetrige Säure, welche alsdann frei wird, greift die Jodsäure nicht mehr an, die sich bei hinreichender Concentration bildet. Die Jodsäure krystallisirt beim ruhigen Stehen in kleinen weissen Wärrchen, welche immer $\frac{1}{3}$ Aequivalent Wasser zurückhalten, wie auch die Menge und Concentration der Salpetersäure sein mag. Diess ist die in Alkohol unlösliche Modification der Jodsäure mit $\frac{1}{3}$ Aequivalent Wasser, $3 \text{JO}_3 + \text{HO}$. Die so erhaltene Jodsäure ist frei von jeder Verbindung mit Salpetersäure.

Die zur Oxydation des Jods nothwendige Concentration der Salpetersäure erklärt sehr gut, warum es Sérullas gelang, das Jod zu oxydiren, indem er ein Gemenge von gewöhnlicher Salpetersäure mit rauchender Salpetersäure anwandte. Wenn sich diese letztere mit einer wasserhaltigen Salpetersäure mengt, führt sie dieser in der That wasserfreie Salpetersäure zu und vermindert so den Grad des Wassergehaltes.

3) Wenn der Salpetersäure eine beträchtlichere Menge rauchende Salpetersäure zugefügt wird, so löst sich das Jod in dem Gemenge, es entsteht eine sehr dunkelbraune Flüssigkeit, aus welcher sich später Krystalle von Jodsäure absetzen. Dieser Umstand bietet kein anderes Interesse dar.

4) Enthält aber die Salpetersäure weniger als 2 Aequivalente Wasser und nicht zu viel salpetrige Säure, so erfolgt die Oxydation in der Kälte und ist von besondern Umständen begleitet.

Um diese letztere Reaction zu erhalten, sind noch einige Bedingungen in Bezug auf die Säure sowohl, als auf das Jod zu berücksichtigen.

Die Salpetersäure muss mit Sorgfalt durch Destillation von der Schwefelsäure getrennt werden, welche sich oft darin vorfindet. Das Jod kann nöthigenfalls so verwandt werden, wie es im Handel vorkommt, und es ist hinreichend, es sehr fein zu pulverisiren; besser ist es jedoch, Jod anzuwenden, welches durch Fällung von Jodchlorür mit Kali erhalten worden ist. Das Jod muss sogleich sorgfältig ausgewaschen und bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet werden.

Sobald das Jod und die Salpetersäure mit den angemessenen Vorsichtsmaassregeln bereitet worden sind, bringt man 10 bis 15 Grm. Jod in einen Glasmörser und giesst alsdann 120 bis 150 Grm. Salpetersäure mit 1 bis 2 Aequivalenten Wasser hinzu. Mit Hülfe des Pistills erneuert man die Berührungsflächen zwischen dem Metalloide und der Säure. Nach einigen Augenblicken verschwindet das Jod und wandelt sich in ein voluminöses gelbes Pulver um. Man rührt einige Zeit um, und wenn nicht alles Jod sichtlich angegriffen worden ist, so lässt man die Säure einen Augenblick ruhig stehen und giesst sie sodann ab. Nachdem man wieder eine neue, der ersten gleiche Quantität Salpetersäure hinzugefügt hat, lässt man nochmals absetzen, und die Säure, welche oben aufschwimmt, wird immer abgegossen.

Das so erhaltene gelbe Pulver besteht in einer Verbindung von Salpetersäure mit Jod und Sauerstoff, worin die relativen Verhältnisse dieser beiden letztern Körper nicht dieselben wie die der Jodsäure sind. Dieses Pulver zersetzt sich mit ausserordentlicher Leichtigkeit; in Gegenwart von Wasser zerfällt es in Jodsäure und Salpetersäure, mit Ausscheidung von Jod. Die Wärme bringt dieselbe Wirkung hervor; und wenn die Einwirkung der concentrirten Salpetersäure einige Stunden gedauert hat, so ist die neue Verbindung durch Jodsäure ersetzt. Das gelbe Pulver konnte auf keine Weise getrennt werden, aber man gelangt durch die Zersetzung desselben zu einer andern, sehr beständigen gelben Verbindung, welche die Formel hat:

Diese neue Verbindung des Jods mit Sauerstoff kann nur mit Beachtung mehrerer Vorsichtsmaassregeln erhalten werden, wie sie im Folgenden angegeben werden sollen.

Wenn die ursprüngliche Verbindung von der überschüssigen Salpetersäure getrennt worden ist, bringt man sie in einen Trichter, durch dessen mit Asbest geschlossene Oeffnung die dem Producte anhängende Salpetersäure abtropfen kann. Nach ungefähr 15 Minuten nimmt man das Product aus dem Trichter und bringt es auf einen trockenen Ziegelstein, welcher so lange der freien Luft ausgesetzt bleibt, als sich noch rauchende Dämpfe von Salpetersäure verbreiten. Sobald sich solche Dämpfe nicht mehr erzeugen, wird der Ziegel mit dem darauf befindlichen Producte über Kalkhydrat gestellt und mit einer Glocke bedeckt, bis das Product sein Aussehen nicht mehr verändert. Nach zwei oder drei Tagen wird das gelbe Pulver, welches auf der Oberfläche des Ziegels bleibt, entweder mit Wasser oder mit verdünntem Alkohol gewaschen, oder besser, nach und nach mit Wasser und Alkohol, welche die Jodsäure und das der JO_4 (Unterjodsäure) beigemengte Jod entfernen.

Die Unterjodsäure wird sogleich auf ein Filter gebracht, welches man an der Luft oder über Schwefelsäure trocknen lässt.

Im Verhältniss zur angewandten Menge Jod erhält man stets nur sehr kleine Quantitäten Unterjodsäure. 10 bis 15 Grm. Jod gaben bei den Bereitungen, welche am besten gelangen, nie mehr als 1 bis $1\frac{1}{2}$ Grm. des Products.

Es existiren jedoch noch andere Verfahrungsweisen, welche die Unterjodsäure in sehr ansehnlichen Quantitäten liefern und welche in einer dieser beigegebenen Arbeit angeführt werden sollen. Die Unterjodsäure selbst wird darin in ausführlicherer Weise behandelt sein. Wir führen hier nur die Resultate zweier Analysen an, welche mit einem mit Salpetersäure, erhaltenen Producte angestellt wurden.

Erste Analyse.

Gewicht der Substanz 1,187. Verlust an Sauerstoff 0,233.

Zweite Analyse.

Gewicht der Substanz 0,847. Verlust an Sauerstoff 0,171.

Die Rechnung ergiebt in 100 Theilen 20,18 Sauerstoff.

Erster Versuch 20,48.

Zweiter Versuch 20,07.

Behufs der Analyse bringt man die Substanz in eine Glasröhre von der Art, wie sie bei organischen Analysen verwandt werden; diese an einem Ende geschlossene und am Rande ihrer Oeffnung verschmolzene Röhre hat eine Länge von 25 bis 30 Centimetern. Wenn die Substanz an das hintere Ende der gewogenen Röhre gebracht ist, wiegt man von Neuem und hat so das Gewicht der Substanz; man bringt alsdann etwas sehr trocknen Asbest hinein, hierauf sehr reinen Kalk in einer Länge von 5 bis 6 Millimetern, und füllt zuletzt die Röhre wieder mit Asbest. Die so vorbereitete Röhre wiegt man von Neuem und verbindet sie alsdann mit einer gebogenen Röhre, die in eine graduirte Glocke über Quecksilber geleitet wird, wie bei der Stickstoffbestimmung nach dem Verfahren von Gay-Lussac. Man erwärmt hierauf die Jodverbindung; das Jod bindet sich an den Kalk, der Sauerstoff entweicht. Nach dem Erkalten wiegt man die Röhre wieder; der Verlust giebt das Gewicht des Sauerstoffes, welcher ausserdem noch gemessen werden kann; das Gasvolumen dient zur Controle der Genauigkeit des Versuchs. Diese Vorsicht ist in beiden hier angeführten Analysen gebraucht worden. Das Gewicht des Gases, aus dem Volumen berechnet, differirt gewöhnlich um 1 oder 2 Tausendtheile gegen das durch den Verlust gefundene Gewicht.

Der Versuch gewährt keine genauere Uebereinstimmung, aber diese Bestätigung ist für die Analyse völlig hinreichend.

Ich habe mich durch zwei directe Versuche überzeugt, dass man von der Einwirkung des Jods auf den Kalk unter obwaltenden Umständen nichts zu fürchten hat. In der That erhält man nicht die geringste Gewichtsveränderung, wenn man die Sauerstoffverbindung des Jods durch das doppelte oder dreifache Gewicht Jod ersetzt und dieses in demselben Apparate über Kalk verflüchtigt.

Lassen wir jetzt die Darstellung der Unterjodsäure bei Seite, so bieten die Einwirkungen der Salpetersäure auf das Jod zwei bemerkenswerthe Thatsachen dar:

1) Die Salpetersäure bildet ein Oxydationsmittel, welches je nach der darin enthaltenen Wassermenge verschieden wirkt; jedes Hydrat constituirt eine bestimmte Säure und ist in seiner Wirkung oft sehr von dem nächsten Hydrate entfernt.

2) Die Salpetersäure von der höchsten Concentration oxydirt das Jod in geringerem Grade als eine schwächere Säure. Diese beiden Thatsachen haben schon eine allgemeine Anwendung hinsichtlich der Wirkung der Salpetersäure auf Metalle gefunden.

XXX.

Ueber die Einwirkung der Schwefelsäure auf die Jodsäure und über die Verbindungen, welche daraus hervorgehen.

Von

M. E. Millon.

(*Ann. de Chim. et de Phys.* Novbr. 1844.)

Gay-Lussac hat sich bei der allgemeinen Geschichte des Jods begnügt zu sagen, dass die Schwefelsäure die Jodsäure in Jod und Sauerstoff zersetze. H. Davy hat bei seinen Untersuchungen hierüber eine gelbe Verbindung angeführt, welche er als eine Verbindung beider Säuren betrachtet. Sérullas versuchte vergeblich, die von Davy bezeichnete Verbindung wieder darzustellen, und glaubte sich berechtigt, die Existenz derselben zu läugnen.

Die Prüfung dieser, dem Anscheine nach so einfachen, aber, wie man sieht, von den ausgezeichnetsten Chemikern dennoch bestrittenen Reaction hat mich zur Entdeckung mehrerer Thatsachen geführt, die ich in dieser Abhandlung niederlege und die noch beträchtlicherer Erweiterungen fähig sind.

Allgemeine Reactionen.

Wenn man die Wirkung des Schwefelsäurehydrats SO_3 , HO auf die Jodsäure aufmerksam beobachtet, so bemerkt man folgende Erscheinungen:

Bei einer dem Kochpunkte der Schwefelsäure naheliegenden Temperatur löst dieselbe die Jodsäure im Verhältnisse von $\frac{1}{5}$ ihres Gewichts. Ich habe gewöhnlich 150 Grm. Schwefelsäure auf 30 Grm. Jodsäure angewandt; das Gemenge wird in einen Platintiegel gebracht, welchen man mittelst der Berzelius'schen