

VIII. *Ueber eine neue Verbindung des Jods mit Sauerstoff, die Ueberjodsäure; von F. Ammermüller und G. Magnus.*

Bei der großen Aehnlichkeit zwischen Chlor und Jod mußte es sehr auffallen, daß bisher Verbindungen von Chlor mit Sauerstoff bekannt waren, deren entsprechende Jodverbindungen man nicht hervorzubringen vermochte. Alle Methoden zur Darstellung der verschiedenen Chlorsäuren wollten bei dem Jod zu keinem Resultate führen, obgleich nach anderen Erfahrungen die Verwandtschaft des Jods zum Sauerstoff größer zu seyn schien, als die des Chlors zu demselben. Wir glauben durch die gegenwärtige Arbeit wenigstens *eine* Lücke in dieser Beziehung auszufüllen; denn wiewohl es uns bis jetzt nicht gelungen ist, alle den Verbindungen des Chlors mit Sauerstoff entsprechende Jodverbindungen darzustellen, so haben wir doch wenigstens eine Methode zur Erzeugung der Ueberjodsäure gefunden.

Bei der Darstellung von jodsaurem Natron, nach der von Liebig gegebenen Vorschrift, erhielt der Eine von uns einen weißen, pulverförmigen, in Wasser unlöslichen Körper, von dem wir sogleich, bei Berücksichtigung der Umstände, unter denen er sich gebildet hatte, vermutheten, daß er überjodsaures Natron seyn müsse. Nach Liebig's *) Vorschrift erhält man nämlich jodsaures Natron am besten, wenn man Jod mit vielem Wasser übergießt, und so lange Chlorgas hineinleitet, als es noch aufgenommen wird, und dann kohlenensaures Natron hinzufügt. Mit eintretender Sättigung schlägt sich eine bedeutende Menge Jod nieder. Man leitet darauf abermals so lange Chlorgas hinein, bis wieder alles Jod auf-

*) Diese Annalen, Bd. XXIV S. 361.

gelöst ist, und sättigt auf's Neue mit Natron, sollte sich hierbei wieder Jod ausscheiden, so muß die Behandlung mit Chlor so lange wiederholt werden, bis dies nicht mehr der Fall ist. Aus der klaren Flüssigkeit scheidet man das jodsaure Natron durch Abdampfen und nachheriges Zusetzen von Weingeist.

Bei Befolgung dieser Methode war zu der, das Chlorjod enthaltenden Flüssigkeit, bei dem wiederholten Zusatze von kohlensaurem Natron, mehr kohlensaures Natron angewandt worden, als zu ihrer Sättigung erforderlich war, und da bei dem letzten Zusatze die Flüssigkeit noch die Farbe des Jods zeigte, so wurde, um sicher zu seyn, noch längere Zeit hindurch Chlor in dieselbe geleitet. Beim Eindampfen trübte sie sich wider alles Erwarten, und es fiel jener weiße Körper als ein schweres krystallinisches Pulver nieder.

Was die Bedingungen betrifft, unter denen dieser Körper, von dem wir später zeigen werden, daß er basisch überjodsaures Natron ist, entsteht, so fanden wir bald, daß er sich bilde, wenn man eine Auflösung von jodsaurem Natron mit kaustischem Natron vermischt und Chlorgas hindurchleitet. Derselbe fällt vorzugsweise bei etwas erhöhter Temperatur. Bei Anwendung von kohlensaurem Natron, statt des kaustischen, muß diese beinahe bis zur Kochhitze gesteigert werden, weil die Ueberjodsäure bei der gewöhnlichen Temperatur die Kohlen säure aus dem kohlen sauren Natron nicht auszutreiben vermag.

Will man sich das Hindurchleiten von Chlor ersparen, so darf man nur das Gemenge von jodsaurem und chlorsaurem Natron mit chlorichtsaurem Natron versetzen und dann erwärmen. Das chlorichtsaurer Natron haben wir durch Zersetzung von chlorichtsaurer Kalk (Chlorkalk) mittelst kohlen saurem Natron erhalten.

Nachdem wir uns überzeugt hatten, daß das so bereitete Salz beim Erhitzen Sauerstoff entwickelte, und

der Rückstand Natron und auch Jod enthalte, versuchten wir denselben auf folgende Weise zu analysiren. Es wurde eine gewogene Quantität davon in eine kleine Glasretorte gebracht, und das sich entwickelnde Sauerstoffgas durch Auffangen in einer getheilten Glasglocke gemessen, wobei das Gas durch eine gewogene Röhre mit Chlorcalcium geleitet wurde, um das etwa entweichende Wasser zu bestimmen. Allein wenn wir auch die Glasretorte bis zum Schmelzen des Glases erhitzen, waren wir doch nicht im Stande alles Sauerstoffgas auszutreiben, der Rückstand sinterte nur zusammen, ohne zu schmelzen, griff das Glas an, wo er mit demselben in Berührung war, und veranlaßte dadurch, daß die Retorte jedesmal bei der Abkühlung sprang. Setzte man diesen Rückstand im Platintiegel einer noch höheren Temperatur aus, so entwickelte er noch mehr Sauerstoff und schmolz.

Die Schwierigkeiten, welche sich uns bei der Analyse dieses Salzes für die genaue Erforschung der Zusammensetzung der Ueberjodsäure entgegenstellten, veranlaßten uns, ein anderes Salz dieser Säure zu ihrer Untersuchung anzuwenden, zu welchem Zwecke uns das Silbersalz am geeignetsten schien. Wir bereiteten dasselbe, indem wir das Natronsalz in verdünnter Salpetersäure auflösten, und durch salpetersaures Silberoxyd fällten, wobei wir, besonders wenn etwas überschüssige Salpetersäure zugegen war, einen ganz homogenen Niederschlag von grünlich hellgelber Farbe erhielten, den wir mit etwas durch Salpetersäure sauer gemachtem Wasser auswuschen, darauf in warmer verdünnter Salpetersäure auflösten, und daraus beim Abkühlen in kleinen, glänzenden, strohgelben Krystallen erhielten. Diese wurden bei Behandlung mit warmem Wasser, ohne sich in demselben aufzulösen, dunkel rothbraun, fast schwarz, und lieferten beim Zerreiben ein schön rothes Pulver. Dampften wir dagegen die Auflösung in Salpetersäure so weit ein, daß das Salz schon in der

Wärme krystallisirte, so erhielten wir orangefarbene Krystalle.

Wir hatten also auf diese Weise drei verschiedene Verbindungen von Silberoxyd mit Ueberjodsäure erhalten, die wir auf dieselbe Weise wie das Natronsalz durch Glühen in einer kleinen Glasretorte auf ihren Sauerstoffgehalt prüften, und deren Silbergehalt wir dadurch bestimmten, das eine abgewogene Quantität in Salpetersäure gelöst und durch Chlorwasserstoffsäure niedergeschlagen wurde. Wir erhielten dabei folgende Resultate:

1) *Gelbes Salz*. 2,125 Grm. desselben lieferten bei der Zersetzung 0,1311 Gram. Wasser, und 262 C. C. Sauerstoff bei 16°,5 C. und 331^m Barometerstand. Sie hinterließen einen braunen halbgeschmolzenen Rückstand, der 1,6475 Grm. wog, in Salpetersäure sich mit Entwicklung von Stickstoffoxydgas theilweise auflöste, und sich dem bewaffneten Auge als ein Gemenge von Jodsilber mit metallischem Silber zu erkennen gab. Hiernach ergibt sich für die Zusammensetzung des Salzes:

Jodsilber mit metallischem Silber	1,647 = 77,506 Proc.
Sauerstoff	0,354 = 16,659 -
Wasser	0,131 = 6,166 -
	<hr/>
	2,132 100,329 Proc.

Bei einer zweiten Analyse erhielten wir von 1,383 Grm. desselben Salzes 1,080 Rückstand, 0,073 Grm. Wasser, und 172 C. C. Sauerstoff bei 15° C. und 334^m5 Barometerstand, woraus sich für die Zusammensetzung des Salzes ergibt:

Jodsilber mit metallischem Silber	1,080 = 78,091 Proc.
Sauerstoff	0,233 = 16,847 -
Wasser	0,073 = 5,278 -
	<hr/>
	1,386 100,216 Proc.

0,685 Grm. desselben Salzes gaben 0,427 Grm. ge-

schmolzenes Chlorsilber, die 0,3216 Grm. = 46,957 Proc. Silber enthalten.

Die Resultate dieser Analysen geben für die Zusammensetzung des Salzes $\overset{\dots}{\text{J}} \overset{\dots}{\text{Ag}}^2 + 3\overset{\dots}{\text{H}}$, denn hiernach berechnet, müßte dasselbe enthalten:

Jod	28,598 Proc.
Silber	48,981 -
Sauerstoff	16,307 -
Wasser	6,114 -
	100.

2) *Rothes Salz.* 1,6410 Grm. dieses Salzes lieferten 0,0325 Grm. Wasser, und 216 C.C. Sauerstoff bei 25° C. und 336" Barometerstand, und hinterließen einen Rückstand von 1,3200 Grm., der sich ganz ähnlich verhielt, wie der des eben beschriebenen strohgelben Salzes. Hieraus ergibt sich für die Zusammensetzung desselben:

Jodsilber mit metallischem Silber	1,320 = 80,436 Proc.
Sauerstoff	0,283 = 17,247 -
Wasser	0,032 = 1,950 -
	1,635 99,636 Proc.

1,0589 Grm. dieses Salzes gaben 0,704 Grm. Chlorsilber, die 0,5303 Grm. = 50,080 Proc. Silber enthalten.

Diese Resultate geben für die Zusammensetzung des Salzes $\overset{\dots}{\text{J}} \overset{\dots}{\text{Ag}}^2 + \overset{\dots}{\text{H}}$; denn hiernach berechnet, müßte dasselbe enthalten:

Jod	29,813 Proc.
Silber	51,062 -
Sauerstoff	17,000 -
Wasser	2,125 -
	100.

Diese beiden Salze unterscheiden sich also nur in ihrem Wassergehalt.

3) *Orangefarbenes Salz*. 1,5638 Grm. desselben gaben kein Wasser, aber 252 C. C. Sauerstoff bei 22°,5 C. und 337^m Barometerstand. Sie hinterließen einen leicht, schnellbaren, in Salpetersäure vollkommen unlöslichen, sich ganz wie reines Jodsilber verhaltenden Rückstand, der 1,2288 Grm. wog, wonach dieses Salz enthält:

Jodsilber	1,2288 Grm. = 78,578 Proc.
Sauerstoff	0,3323 - = 21,249 -
	1,5611 99,827.

1,1226 Grm. desselben Salzes gaben beim Erhitzen 0,8776 Grm. geschmolzenes Jodsilber, die 0,4049 Grm. = 36,068 Procent Silber entsprechen.

Diese Resultate geben für die Zusammensetzung des Salzes $\overset{\dots}{\text{J}} \overset{\dots}{\text{Ag}}$; denn hiernach berechnet, müßte dasselbe enthalten:

Jod	42,315 Proc.
Silber	36,237 -
Sauerstoff	21,448 -
	100.

Es ist also dieses letztere Salz neutrales, wasserfreies, überjodsaures Silberoxyd, während die beiden andern basisch überjodsaures Silberoxyd mit verschiedenem Krystallwasser sind. Dieses neutrale Salz wird, was sehr auffallend ist, durch reines Wasser in basisches Salz und in Ueberjodsäure zerlegt. Uebergießt man nämlich die orangefarbenen Krystalle bei der gewöhnlichen Temperatur mit Wasser, so zerfallen sie, werden strohgelb, und die von ihnen durch Filtration getrennte Flüssigkeit reagirt sauer, ist ganz frei von Silber und enthält reine in Wasser gelöste Ueberjodsäure. Es ist die beste Art diese Säure rein darzustellen. Behandelt man das orange Salz mit warmem Wasser, so finden dieselben Zersetzungserscheinungen statt, nur ist das zurückbleibende basische Salz nicht das gelbe $\overset{\dots}{\text{J}} \overset{\dots}{\text{Ag}}^2 + 3\overset{\dots}{\text{H}}$, sondern das

rothe $\text{J Ag}^2 + \text{H}$. Eben so ändert sich auch das schon gebildete gelbe durch Behandlung mit warmem Wasser schnell in das rothe um.

Aus den basischen Silbersalzen kann man umgekehrt das neutrale dadurch darstellen, dafs man das überschüssige Silberoxyd durch Salpetersäure in der Wärme fortnimmt. Alle drei Salze lösen sich in Salpetersäure auf, aus der durch Eindampfen bei höherer Temperatur das neutrale Salz, bei niedriger Temperatur aber das basische gelbe krystallisirt. Es scheint uns diefs auf einer Verschiedenheit des Verwandtschaftsgrades der Salpetersäure und der Ueberjodsäure zum Silberoxyd bei höherer und niedriger Temperatur zu beruhen.

Wir können übrigens nicht umhin hier zu erwähnen, dafs wir bei Behandlung von jedem dieser drei Salze mit Wasser oder verdünnter Salpetersäure in der Kochhitze Spuren von jodsaurem Silberoxyd erhielten, das sich durch seine Schwerlöslichkeit und seine weisse Farbe leicht zu erkennen gab.

Die Ueberjodsäure erhält man isolirt, wie wir bereits oben angeführt, durch Behandlung des neutralen, orangefarbenen überjodsauren Silberoxyds mit Wasser. Sie enthält, wie aus den Analysen ihrer Silbersalze hervorgeht, sieben Atome Sauerstoff auf ein Doppel-Atom Jod, und ist also eben so zusammengesetzt wie die Ueberchlorsäure. Die Auflösung derselben kann bis zum Kochen erwärmt werden, ohne sich zu zersetzen. Durch Abdampfen erhält man sie in Krystallen. In freier Luft zerfliessen diese nicht. Bei höherer Temperatur geben sie einen Theil ihres Sauerstoffs ab, und verwandeln sich in Jodsäure, die sich dann bei noch höherer Temperatur in Jod und Sauerstoff zerlegt. Durch Salzsäure wird sie zu Jodsäure reducirt und es entwickelt sich Chlor.

Nachdem wir die Eigenschaften dieser Säure kennen gelernt und namentlich gefunden hatten, dafs sie zwei

Reihe von Salzen bildet, nämlich neutrale, in denen der Sauerstoff der Basis zu dem der Säure sich verhält wie 1 : 7, und basische, in denen der Sauerstoff der Basis sich zu dem der Säure wie 2 : 7 verhält, so wandten wir uns zu der Untersuchung der Verbindungen dieser Säure mit Kali und Natron.

Das neutrale überjodsaure Kali erhält man am besten, wenn man jodsaures Kali mit kaustischem oder kohlen-saurem Kali versetzt und Chlor hindurchleitet, es fällt dann in kleinen weißen Krystallen nieder, ist schwer im Wasser löslich, und ist, allen äußeren Eigenschaften nach, dem überchlorsauren Kali sehr ähnlich.

1,441 Gramm desselben gaben kein Wasser, aber 300 C. C. Sauerstoffgas bei 26° C. und 336^m Barometerstand, und hinterließen einen leicht schmelzbaren krystallinischen Rückstand, der sich als neutrales Jodkalium erwies und 1,051 Grm. wog. Es bestand also das Salz aus:

Jodkalium	1,051 Grm. = 72,950 Proc.
Sauerstoff	0,391 - = 27,134 -
	1,4422 100,084.

Nach der Berechnung müßte das neutrale über-
 $\begin{matrix} \dots \\ \dots \end{matrix}$
 jodsaure Kali $\text{J} \overset{\dots}{\text{K}}$ enthalten:

Jodkalium	72,108 Proc.
Sauerstoff	27,892 -
	100.

Das basische überjodsaure Kali erhielten wir, indem eine Auflösung des neutralen Salzes mit kaustischem Kali versetzt und eingedampft wurde, wobei dasselbe in kleinen weißen Krystallen anschoß, die nicht schwerer löslich waren als die des neutralen Kalisalzes.

1,307 Grm. gaben kein Wasser, aber 216 C. C. Sauerstoff bei 21° C. und 340^m Barometerstand, und

hinterließen einen schmelzbaren Rückstand, der 1,016 Grm. wog, und sich als Jodkalium mit kaustischem Kali erwies. Es bestand folglich das Salz aus:

Jodkalium mit Kali	1,016 Grm. =	77,735 Proc.
Sauerstoff	0,290 -	22,188 -
	<u>1,306</u>	<u>99,923.</u>

Nach der Berechnung müßte das basische überjodsaure Kali $\overset{\cdot\cdot\cdot}{\text{J}} \overset{\cdot\cdot\cdot}{\text{K}}^2$ enthalten:

Kali	17,059 Proc.
Jodkalium	59,807 -
Sauerstoff	<u>23,134 -</u>
	100.

Neutrales überjodsaures Natron stellten wir dar, indem das basische Salz bis zur Sättigung in reiner Ueberjodsäure aufgelöst, und dann abgedampft wurde, wobei es krystallisirte. Es ist weiß, im Wasser leicht löslich, und verändert sich nicht an der Luft.

1,565 Grm. desselben gaben, auf die oben beschriebene Weise analysirt, kein Wasser, aber 336 C.C. Sauerstoffgas bei 20° C. und 338^m Barometerstand, und hinterließen einen leicht schmelzbaren krystallinischen Rückstand, der sich als neutrales Jodnatrium erwies, und 1,126 Grm. wog. Es bestand folglich dieses Salz aus:

Jodnatrium	1,126 Grm. =	71,949 Proc.
Sauerstoff	0,450 -	28,754 -
	<u>1,576</u>	<u>100,703.</u>

Nach der Berechnung müßte das neutrale überjodsaure Natron $\overset{\cdot\cdot\cdot}{\text{J}} \overset{\cdot\cdot\cdot}{\text{Na}}$ enthalten:

Jodnatrium	80,028 Proc.
Sauerstoff	<u>29,972 -</u>
	100.

Das basisch überjodsaurer Natron, dessen Darstellung wir schon oben erwähnt, ist in kaltem Wasser fast unlöslich, in warmem Wasser löst es sich etwas leichter, man kann es daher durch Abkühlung einer gesättigten Auflösung krystallinisch erhalten. Es hat dieses Salz die merkwürdige Eigenschaft, seinen Sauerstoff erst bei anfangender Weißglühhitze vollständig abzugeben. In den kleinen gläsernen Retorten, in denen wir die Analysen desselben vornahmen, und die wir jedesmal bis zum anfangenden Schmelzen des Glases erwärmten, blieb stets ein Theil des Sauerstoffs mit dem Rückstande verbunden zurück. In drei Versuchen, die wir angestellt haben, verloren:

	Wasser.	Sauerstoff.
1,558 Grm.	0,160 Grm. = 10,269 Proc.	0,285 Grm. = 18,292 Proc.
1,235 -	0,125 - = 10,121 -	0,217 - = 17,571 -
1,695 -	0,176 - = 10,383 -	0,302 - = 17,823 -
Im Mittel	10,258 Proc.	17,895 Proc.

Wenn wir den ungeschmolzenen Rückstand, den wir hierbei erhielten, im Platintiegel einer noch höheren Temperatur aussetzten, so verlor derselbe noch 4,767 Proc. Sauerstoff von dem Gewichte des angewendeten Salzes, und hinterließ eine geschmolzene Masse, von der wir fanden, daß sie aus Jodnatrium und Natriumoxyd bestand. Demnach beträgt die ganze Menge Sauerstoff, die das Salz bei unseren Versuchen abgegeben hatte, $17,895 + 4,767 = 22,662$ Proc. Es besteht folglich das basisch überjodsaurer Natron $\text{J Na}^2 + 3\text{H}$ aus

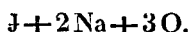
Natron mit Jodnatrium	67,080 Proc.
Sauerstoff	22,662 -
Wasser	10,258 -
	<hr/>
	100.

Nach der Berechnung sollte dasselbe enthalten:

Natron	Na	11,505	Proc.
Jodnatrium	JNa	55,016	-
Sauerstoff	8O	23,547	-
Wasser	3H	9,932	-

100.

Vergleicht man die Menge von Sauerstoff, die bei dem Glühen in der Glasretorte entwichen war, mit der die im Ganzen durch Erwärmung ausgetrieben werden kann, so findet man, daß dieselben im Verhältniß von 3 : 4 zu einander stehen, und da das Salz überhaupt nur 8 Atome Sauerstoff abzugeben im Stande ist, so enthält der Rückstand, außer Jodnatrium und Natriumoxyd, noch 2 Atome Sauerstoff, und besteht folglich aus:



Dieser Rückstand *) zieht in freier Luft sehr begierig Wasser an, und scheidet nach einiger Zeit auf seiner Oberfläche Jod aus. In kaltem Wasser ist er sehr schwer löslich. Die Auflösung färbt das Lackmuspapier blau und bleicht es allmähig. Durch Kochen wird sie zerlegt, verliert ihre bleichende Eigenschaft, und enthält jodsaures Natron, das durch Zusatz von Weingeist gefällt wird. Bringt man den Rückstand in kochendes Wasser, so erleidet er sogleich diese Zersetzung, und löst sich deshalb um vieles leichter auf.

Die Aehnlichkeit der angeführten Eigenschaften dieses Körpers mit denen des chlorichtsauen Kalks (Chloralkals) führt auf die Vermuthung, daß derselbe jodichte Säure enthalte. Nimmt man an, daß die jodichte Säure in ihrer Zusammensetzung der chlorichten Säure Cl entspreche, und in ihr also ein Doppel-Atom Jod mit 3 Atomen Sauerstoff verbunden sey J, so würde die Zusammensetzung dieses Rückstandes $JNa + JNa^3$ seyn.

*) Beim Erhitzen des basischen überjodsauren Kali's in einer Glasretorte erhielten wir keinen solchen Rückstand, sondern es entwich aller Sauerstoff.

Wir müssen es indessen dahingestellt seyn lassen, ob er nicht auch als $\text{J}+2\text{Na}$ betrachtet werden könne. Denn so großes Interesse auch dieser Gegenstand gewährt, so konnten wir denselben doch bis jetzt nicht so weit verfolgen, als wir wünschten, weil die Zeit unseres Zusammenwirkens zu beschränkt war, als daß wir neben den Versuchen über die Ueberjodsäure auch über die Zusammensetzung dieses Körpers hätten genauere Untersuchungen anstellen können, und doch wollten wir, ehe wir dieselben einzeln fortsetzen, das was wir gemeinschaftlich gefunden, auch gemeinschaftlich bekannt machen.

IX. *Uebér borsaure Talkerde;
von Wöhler.*

Eine Auflösung von schwefelsaurer Talkerde wird bekanntlich von Borax nicht gefällt. Erhitzt man die gemischten Auflösungen, so entsteht ein starker weißer Niederschlag, der sich beim Erkalten der Flüssigkeit langsam, aber vollständig wieder auflöst.

Eine solche Flüssigkeit, in der sich jener Niederschlag wieder aufgelöst hatte, war im Winter mehrere Monate lang an einem Orte stehen geblieben, wo die Temperatur öfters unter 0° war. Während dessen hatten sich an den Wänden des Gefäßes schöne Gruppen von concentrisch vereinigten, feinen Krystallnadeln, ganz ähnlich den nadelförmigen Krystallisationen des Mesotyps, gebildet. Die einzelnen Nadeln mehrerer dieser kugelförmigen Strahlengruppen waren mehr als $\frac{1}{2}$ Zoll lang, aber so fein, daß die Krystallform nicht zu bestimmen war.

Diese Krystallnadeln waren durchsichtig, stark glänzend, hart und spröde, und zeichneten sich überhaupt durch ihre, so zu sagen, mineralartige Beschaffenheit aus. Sie waren sowohl in kaltem als in kochendem Wasser ganz unlöslich. Von Salzsäure wurden sie leicht aufgelöst. Aus der concentrirten warmen Auflösung krystallisirte beim Erkalten Borsäure, aus der verdünnten wurde durch Ammoniak das Salz wieder in feinen Krystallnadeln niederschlagen. Beim Erhitzen wurden die Krystalle milchweiß, und sinterten, unter Verlust von viel