

Leichter zerfällt die Selenverbindung; die Grenze liegt bei einem Verdünnungsgrade, repräsentirt durch den Zusatz der halben Menge des gebundenen Wassers.

Aus dem Vorstehenden dürfte die von Müller von Reichenstein beobachtete Erscheinung ihre Erklärung finden. Es bildet sich obige Verbindung aus dem Anhydrid, resp. den höheren Hydraten des Vitriolöles sehr leicht; dieselbe löst sich in der überschüssigen Säure auf, färbt sie amethystroth. Sie wird, wie auch im isolirten Zustande, durch Wasser zersetzt; dabei scheidet Tellurmetall sich ab und es entsteht zugleich tellurige Säure.

Englische Schwefelsäure, welche schwerer zersetzt wird, wirkt schwieriger ein. Die Lösung des Tellurs erfolgt schnell bei mässigem Erwärmen.

Ueber das Verhalten des Jods zu Schwefelsäureanhydrid und zu den Schwefelsäurehydraten;

von

Demselben.

Es liegen über diesen Gegenstand nur vereinzelte und überdies mit einander nicht im Einklange stehende Beobachtungen vor.

Bussy¹⁾ führt an, dass Jod und dieses Anhydrid zu einer blaugrünen Flüssigkeit sich vereinen.

Wach²⁾ beschreibt drei verschieden gefärbte Verbindungen, entstehend durch directe Einwirkung von Jod auf Anhydrid (in zugeschmolzenen, knieförmig gestalteten Glasröhren) bei wechselnden Mengenverhältnissen beider Körper. Die am meisten Jod enthaltende sei braun, die an Jod ärmste grün und die zwischen beiden stehende blau gefärbt.

¹⁾ Ann. chim. phys. [2] **26**, 419.

²⁾ Schweigg. Journ. f. Phys. u. Chem. **50**, 37.

Durch Erhitzen seien sie leicht zersetzbar; die blaue Verbindung gehe unter Verlust von Anhydrid in die braune über.

Nach Fischer's¹⁾ Angabe haben die blaue und die grüne Verbindung nur ephemere Existenz; die braune allein sei beständig.

Wenn man nun die namhaften Schwierigkeiten, welche die Darstellung des reinen Anhydrids darbietet, gegenüber der früheren, primitiven Herstellungsweise erwägt, so erscheint es nicht zweifelhaft, dass das zu jenen Versuchen verwendete Präparat mit merklichen Mengen von Hydrat behaftet gewesen ist. Darin finden die Abweichungen der älteren Angaben ihre Erklärung, wie es aus Nachstehendem ersichtlich ist.

Die folgenden Versuche wurden mit Präparaten ausgeführt, welche unter Berücksichtigung aller Cautelen hergestellt worden sind.

Sorgfältig getrocknetes Jod wurde in reines, flüssiges Anhydrid gebracht, das in dem einen Schenkel einer knieförmigen Glasröhre enthalten war. Zu dem Ende wurde der zweite Schenkel unten geöffnet und nach dem Einschütten des (gewogenen) Jods wieder zugeschmolzen. Das Anhydrid muss dem Jod gegenüber vorwalten.

Unter gelinder Wärmeentwicklung wird nun das Jod aufgenommen. Aus demselben und einem seiner Menge genau entsprechenden Theile Anhydrid entsteht ein dunkelgrünbraun gefärbtes, dickflüssiges Liquidum, das unter dem ungebundenen, völlig farblos bleibenden Anhydrid zu Boden sinkt, sich mit letzterem nicht mischt, davon sich vielmehr nach wiederholtem Schütteln derart trennt, dass das überschüssige Anhydrid absolut farblos, wie eine Oelschicht, darüber sich ansammelt. Auch durch Erwärmen selbst bis zum Siedepunkte des Anhydrids wird die entstandene Substanz nicht befähigt, mehr Anhydrid zu binden.

Ein Gehalt an Hydrat bewirkt, wenn solcher gering ist, dass das überstehende Anhydrid blau gefärbt erscheint. Ist

¹⁾ Pogg. Ann. **16**, 121.

Journal f. prakt. Chemie [2] Bd. 25.

226 Weber: Verhalten d. Jods zu Schwefelsäureanhydrid

er grösser, so findet keine Ausscheidung des Ueberschusses statt; das Gemisch ist dann blau oder grün.

Von dem überschüssigen reinen Anhydrid lässt sich die theerige Masse der Hauptsache nach durch Abgiessen (in den anderen Schenkel) befreien; durch vorsichtiges Erwärmen der Oberflächenschicht kann man den oben schwebenden Rest beseitigen und das Produkt derart rein darstellen, dass bei der Analyse übereinstimmende Zahlen sich ergeben.

Das Produkt ist dunkel-braungrün gefärbt. Mit reinem Anhydrid vermischt es sich nicht; dagegen nimmt es Jod auf. An der Luft raucht es stark. Es erstarrt, indessen weniger leicht als gewöhnliches Anhydrid, krystallinisch. Beim Erwärmen schmilzt es leicht wieder vollständig. Auf den Siedepunkt des Anhydrids erhitzt, entweicht daraus ein Theil des letzteren; allein es findet eine vollständige Scheidung nicht statt.

Die Zusammensetzung kann einfach durch Ermittlung der Menge Anhydrid festgestellt werden, welche eine gewisse Quantität Jod zu binden vermag. Zu dem Ende wurde das Anhydrid in obiger Weise unter Anwendung eines etwa 6 Mm. weiten Rohres rein dargestellt; es wurde dann von dem leeren Schenkel etwa der halbe untere Theil abgetrennt, nun eine zur Bindung des Anhydrids nicht ausreichende Menge trocknen Jods eingetragen und das Rohr dann wieder zugeschmolzen. Nachdem durch Schütteln und Erwärmen die Vereinigung, durch Stehen die Trennung vom überschüssigen Anhydrid erfolgt war, wurde letzteres in den anderen Schenkel abgegossen, und der oben schwebende geringe Rest, sowie der an der Rohrwand anhaftende mittelst einer kleinen Flamme verdunstet. Dann wurde das Rohr einige Centimeter über der Flüssigkeit abgeschnitten und behufs der Wägung rasch in ein mit einem dichten Glasstöpsel versehenes Rohr gebracht.

Es ergaben sich folgende Zahlen:

Jod.	Daraus entstandener Körper.	Jod in Proc.
1,345	3,890	34,57
1,268	3,709	34,18

Jod.	Daraus entstandener Körper.	Jod in Proc.
1,364	3,969	34,36
1,264	3,660	34,53
1,556	4,463	34,86

Bemerkenswerth ist es, dass die Bestandtheile dieses vom überschüssigen Anhydrid mechanisch sich abscheidenden Körpers in einem bestimmten, einfachen Verhältnisse zu den Aequivalentgewichten derselben stehen. Dasselbe drückt sich nämlich durch die Werthe: 1J_2 zu 6SO_3 aus. Ein diesem Mischungsverhältnisse entsprechender Körper würde enthalten:

Anhydrid	65,41
Jod	34,59
	<hr/> 100,00

Die Eigenart der Bildung dieses Körpers, die spontane, so vollständige Abtrennung von dem Ueberschusse des Anhydrids, die Farbe, welche von der seiner Bestandtheile erheblich abweicht, die Zusammensetzung, welche zu den Aequivalenten seiner Componenten in einem einfachen Zahlenverhältnisse steht: weisen auf das bestimmteste darauf hin, dass die Vereinigung beider Körper eine innigere ist, als bei einer gewöhnlichen Auflösung, einer einfachen Mischung. — Dennoch ist diese Vereinigung eine lockere, denn bereits bei dem Siedepunkte des Anhydrids trennt sich, wie oben bemerkt, ein Theil desselben ab.

Jod und Anhydrid vereinigen sich noch in zwei anderen Gewichtsverhältnissen zu Körpern, bei welchen die Bindung eine entschieden intensivere ist, deren Zusammensetzung wiederum, und zwar noch einfacheren Aequivalentverhältnissen entspricht. Sie entstehen beim Erhitzen des ersteren.

Erwärmt man die beschriebene Substanz etwas über den Siedepunkt des Anhydrids ($46,2^0$), so trennt ein gewisser Theil desselben sich leicht ab; dann aber tritt ein durch die wesentlich grössere Stabilität des verbleibenden Körpers sich charakterisirendes Stadium ein. Dasselbe liegt innerhalb der Temperaturregion von 80^0 — 100^0 .

Um die Vorgänge zu verfolgen, wurde der eine Schenkel

228 Weber: Verhalten d. Jods zu Schwefelsäureanhydrid

der knieförmigen Glasröhre, in welcher sich eine gewogene Menge Jod neben einer ausreichenden Quantität von Anhydrid befand, in einem Wasserbade während längerer Zeit auf constante, dem Siedepunkte des Wassers nahe liegende Temperaturen erhitzt, und der andere Schenkel mit kaltem Wasser umgeben. Dabei geht der grössere Theil des unter solchen Verhältnissen sich abtrennenden Anhydrids leicht über; eine längere Dauer der Erhitzung ist zur Ueberführung des Restes nothwendig.

Nach 1—1½ stündiger Erhitzung wurde, um die Zusammensetzung des verbliebenen Körpers zu untersuchen, der Rohrschenkel abgetrennt und, wie oben beschrieben, gewogen. Die Gewichts-differenz ergibt die Menge des vom Jod zurückgehaltenen Anhydrids.

Es ergaben sich folgende Zahlen:

Temperatur.	Zeitdauer.	Jod.	Gewicht d. Verbindung.	Anhydrid-gehalt in Proc.
90°	1½ Stunde	1,056	1,697	37,17
95°—100°	1 „	1,338	2,187	38,81
95°—97°	¾ „	1,348	2,173	37,97
95°—100°	1 „	1,392	2,265	38,50

Es lassen diese Zahlen die nahe Uebereinstimmung der Zusammensetzung der Körper erkennen, welche bei obiger Variation der Temperatur und der Erhitzungsdauer entstehen.

Die Mengen der Bestandtheile stehen in dem einfachen Verhältnisse der Aequivalentgewichte, welches den Werthen für 1J₂ und 2SO₃ entspricht. Die hiernach berechnete procentische Zusammensetzung würde sein:

Anhydrid	38,67
Jod	61,33
	<hr/>
	100,00

Dieser Körper ist bei gewöhnlicher Temperatur dickflüssig, zähe; beim Erwärmen wird er dünnflüssiger. Er ist rein braun gefärbt und nur in dünnen Schichten durchsichtig. An der Luft stösst er Nebel aus und zersetzt sich mit Wasser unter heftiger Reaction und Ausscheidung von Jod. Schwefelsäure geht in Lösung; andere Körper treten dabei nicht

auf. Beim Erhitzen auf 100° entwickeln sich daraus keine Dämpfe von Jod; in reichlichem Maasse dagegen erscheinen sie, wenn eine freies Jod enthaltende Röhre auf die gleiche Temperatur gebracht wird.

Die durch ein so einfaches Zahlenverhältniss der Aequivalente sich ausdrückende Zusammensetzung, die Stabilität des Körpers selbst bei so weit über dem Siedepunkte des Anhydrids liegenden Temperaturen motiviren die Auffassung, dass mit der Annahme einer einfachen Mischung, resp. Auflösung diese Eigenschaften und Erscheinungen sich nicht in Einklang bringen lassen; hier handelt es sich vielmehr um eine festere Bindung.

Wird dieser Körper nun einer namhaft höheren Temperatur ausgesetzt, so entweicht wiederum ein Theil des Anhydrids. Die Zersetzung aber schreitet langsam vorwärts. Auf 130° während ca. $1\frac{1}{2}$ Stunden erhitzt, betrug der Gehalt an Anhydrid noch 31% . — Wenn nun die Erhitzung auf eine dem Siedepunkte des Jods nahe liegende Temperatur, 160° bis 170° , gesteigert wird, so findet auch dann keine totale Ausscheidung des Anhydrids statt, sondern es verbleibt ein Körper von bestimmter Zusammensetzung, dem einfachsten Verhältnisse der Aequivalentgewichte: $1J_2$ zu $1SO_3$ entsprechend.

Wie bei den beiden ersten Körpern wurde auch hier die Zusammensetzung aus der Zunahme des Gewichtes des Jods ermittelt, welche durch das bei jener Temperatur davon zurückgehaltene Anhydrid entstanden ist. Zu diesen Versuchen diente ein Oelbad.

Folgende Zahlen ergaben sich:

Temperatur.	Dauer der Erhitzung.	Jod.	Daraus	
			entstandene Verbindung.	Anhydrid in Proc.
165° — 170°	$1\frac{1}{2}$ Stdn.	1,452	1,904	23,73
170° — 173°	$1\frac{1}{4}$ „	1,370	1,817	24,60
170° — 172°	$1\frac{1}{4}$ „	1,369	1,811	24,46
170° — 175°	1 „	1,364	1,792	23,89

Ein dem Aequivalentverhältnisse $1J_2$ zu $1SO_3$ entsprechend zusammengesetzter Körper würde bestehen aus:

230 Weber: Verhalten d. Jods zu Schwefelsäureanhydrid

Anhydrid	23,96
Jod	76,04
	<hr/> 100,00

Dieser Körper ist bei gewöhnlicher Temperatur fest; er sieht dem Jod ähnlich, zersetzt sich mit Wasser, indessen unter wesentlich schwächerer Reaction, als die beiden anderen. Bei 160° — 170° findet eine Verflüchtigung in geringem Maasse statt; bei höherer Temperatur geht die Destillation, wohl unter partieller Zersetzung, vor sich.

Die Stabilität dieses Körpers bei mehr als 100° über dem Siedepunkte des Anhydrids liegenden Temperaturen bekundet einen Grad der Bindung, welcher die Annahme einer einfachen Auflösung nicht wahrscheinlich macht.

Keiner von diesen drei Körpern zeigt die intensiv blaue oder grüne Farbe der in den citirten Arbeiten von Wach und Fischer beschriebenen. Wie nachstehend näher dargelegt werden soll, entstehen solche Produkte nicht aus reinem, sondern nur aus Hydrat enthaltendem Anhydrid, welches dem Jod gegenüber vorwalten muss.

Ein prachtvoll blau gefärbtes Produkt entsteht bei der Einwirkung von wenig Jod auf Anhydrid, welches nur geringe Mengen von Hydrat beigemischt enthält. Der unbedeutende Hydratgehalt, welcher in dem mit nicht besonderer Sorgfalt hergestellten Anhydrid sich befindet, genügt, um diese Erscheinung hervorzurufen. Der blaue Körper löst sich in dem flüssigen Anhydrid leicht auf, geht beim Erstarren in dessen Krystalle über. Ein mit Hydrat gemischtes Anhydrid, dessen totaler Gehalt an SO_3 auf 97,11% sich bezieht, färbt sich bei einem geringen Zusatze von Jod prächtig blau. Selbst das von dem Verfasser früher beschriebene Hydrat¹⁾ $4\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, welches 94,68% SO_3 enthält, wird durch Jod noch blau gefärbt.

Wächst der Gehalt an Hydrat, so geht allmählich die blaue Farbe in die smaragdgrüne über. Wiederum löst sich das färbende Agens leicht in der flüssigen Masse auf und tritt auch in die Krystalle derselben ein. Bei noch weiter

¹⁾ Pogg. Ann. **159**, 313.

gesteigertem Gehalte an Hydrat vermindert sich die Reinheit des Farbentons, welcher, die Mischfarben durchschreitend, schliesslich in reines Braun übergeht. Eine der Grenze des Farbenüberganges zu Braun nahe stehende Säure zeigte einen totalen Gehalt von 91,40 % an SO_3 . Es nähert derselbe sich dem Mitscherlich'schen Hydrate $2 \text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, welches 89,82 % SO_3 enthält.

In der gewöhnlichen rauchenden Schwefelsäure löst das Jod sich schon in der Kälte leicht und zwar mit brauner Farbe auf. Eine solche Lösung, vorausgesetzt, dass sie mit Jod nicht übersättigt ist, färbt sich beim Erhitzen grün und nimmt erst nach einiger Zeit den braunen Farbenton wieder an.

In englischer Schwefelsäure löst das Jod sich nur in geringer Menge; stark erhitze Säure nimmt beim Eintragen von Jod den manchen Jodlösungen eigenthümlichen rosa Ton an. Diese Säure kann mit den vorstehend beschriebenen braunen Jodlösungen vermischt werden.

Bedingung für die Entstehung der blauen und grünen Körper ist das Vorwalten des Anhydrids gegenüber dem Jod. Durch vermehrten Zusatz von Jod nimmt das azurblau gefärbte Produkt schliesslich eine braune Farbe an.

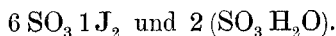
Zur vorläufigen zahlenmässigen Ermittlung eines solchen Verhältnisses wurden gewogene Mengen des Hydrates $4 \text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ mit so viel Jod nach und nach versetzt, bis die rein braune Farbe auftrat. Es waren erforderlich für:

Hydrat.	Jod.
5,550	2,150
5,345	1,925

Diese Mengen stehen in dem Aequivalentverhältnisse:



woraus sich die Gruppen bilden lassen:



Der Verfasser ist mit der Ermittlung dieser Verhältnisse beschäftigt, behält sich weitere Mittheilungen vor.

Berlin, im März 1882.