

## Neue Beobachtungen an Jodisalzen.

Von

FR. FICHTER und HANS KAPPELER.

Wenn die Oxydation von Jod oder die Reduktion von Jodsäure unter vollkommenem Ausschluß des Wassers in Gegenwart von wasserfreien Säuren vorgenommen wird, so entstehen gelbgefärbte Salze, in denen dreiwertiges Jod als Kation wirkt und die durch Wasser zersetzt werden, indem sich Jod abscheidet und Jodsäure neben der mit dem dreiwertigen Jod verbunden gewesenen Säure gebildet wird. Die Zersetzung durch Wasser verläuft besonders energisch bei den neutralen Jodisalzen der allgemeinen Formel  $JX_3$ , während die basischen Jodisalze der allgemeinen Formel  $JOX$  weniger empfindlich sind. Einen speziellen Fall bietet die Darstellung des Jodijodats  $J(JO_3)_3$ , weil das zu seiner Bildung notwendige Jodpentoxyd bei der Oxydation von Jod in wasserfreien Lösungsmitteln von selbst entsteht. Eine Sonderstellung gegenüber den Jodisalzen der Sauerstoffsäuren nimmt das Jodtrichlorid ein, insofern bei seiner Zersetzung durch Wasser zwar Jodsäure, aber an Stelle von Jod Jodmonochlorid entsteht.

Diese Leitsätze gestatten, die Systematik der von den verschiedenen Autoren beschriebenen Jodisalze, worüber die untenstehende Tabelle Auskunft gibt, aufzustellen.

H. KAPPELER<sup>1</sup> zeigte vor einiger Zeit, daß auf Grund obiger Anschauungen verschiedene angebliche Jodoyde von unwahrscheinlich komplizierter Zusammensetzung aus der Literatur zu streichen sind.

Doch war gerade diese Aufgabe noch nicht ganz gelöst, insofern die Handbücher ein Oxyd  $HJ_7O_3$ <sup>2</sup> anführen, das mit Wasser Jod abscheidet und also wohl zu den Jodisalzen gehören mochte, und insofern in der Literatur ein Sulfat  $J_2O_4 \cdot 3SO_3$  beschrieben ist, das sich vom vierwertigen Jod als Kation ableiten soll. Wir unternehmen nun die Aufklärung dieser beiden fraglichen Stoffe; gleich-

<sup>1</sup> *Ber. deutsch. chem. Ges.* **44** (1911), 3496.

<sup>2</sup> *Gmelin-Kraut-Friedheim I. II*, S. 346. — M. K. Hoffmann, *Lexikon d. anorg. Verbindungen I*, S. 72.

Nr.	Name	Formel	Autor	Darstellungsmethode
1	Jodiacetat	$J(CH_3.COO)_3$	P. SCHUTZENBERGER, C.R. 52 (1861), 135; 54 (1862), 1026 M. BEGER, Ch.-Ztg. 33 (1906), 1232 G. FOUQUE, Ch.-Ztg. 38 (1914), 860	Oxydation von Jod in Essigsäureanhydrid durch Chlormonoxyd Oxydation v. Jod in Essigsäureanhydrid durch Ozon Oxyd. v. Jod i. Essigsäureanhydrid d. konz. Salpetersäure
2	bas. Jodisulfat <sup>1</sup>	$(JO)_2.SO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$	P. CHRÉTIEN, C.R. 123 (1896), 814 M. BEGER, Ch.-Ztg. 33 (1906), 1232	Reduktion von Jodsäure durch Erhitzen in konz. Schwefelsäure Oxydation v. Jod in konz. Schwefelsäure durch Ozon
3	Jodijodat	$J(JO_3)_3$	FR. FICHTER und F. ROHNER, B. 42 (1909), 4092 M. BEGER, Ch.-Ztg. 33 (1906), 1232	Oxydation v. Jod in Chloroform durch Ozon Oxydation v. trockenem Jod durch Ozon
4	bas. Jodijodat	$JO.JO_3$	MILLON, A. ch. [3] 12 (1844), 336	Partielle Hydrolyse von Jodinitrat oder Jodisulfat
5	(bas.?) Jodinitrat	$JO.NO_3?$	MILLON, A. ch. [3] 12 (1844), 336 KÄMMERER, J. pr. Ch. [1] 83 (1861), 65 H. KAPPELER, B. 44 (1911), 3496	Oxydation von Jod durch konz. Salpetersäure (die Formulierung als basisches Salz ist wahrscheinlicher, weil aus dem Jodinitrat durch partielle Hydrolyse bas. Jodijodat entsteht, was mit den neutralen Jodisalzzen nicht gelingt).

zeitig gelang uns auch noch die Darstellung des Jodjodats  $J(JO_3)_3$  auf einem neuen Wege. Bei der experimentellen Bearbeitung wurden wir in sehr verdankenswerter Weise von den Herren ED. KRUMMENACHER und L. HELFER unterstützt, deren Anteil bei den einzelnen Abschnitten besonders bemerkt ist.

#### Jodiperechlorat, $J(ClO_4)_3 + 2H_2O$ ,

nach Versuchen von EDUARD KRUMMENACHER.

A. MICHAEL und W. T. CONN<sup>2</sup> erhielten bei der Einwirkung wasserfreier Perchlorsäure auf Jod in einer zugeschmolzenen Glas-

<sup>1</sup> In der klaren Darstellung der Chemie der Jodisalze in ABEGGS Handb. d. anorg. Chem., IV. 2, S. 485–488 führen ABEL und HALLA für die basischen Salze die Bezeichnung Jodylsalze ein.

<sup>2</sup> Amer. Chem. Journ. 25 (1900), 89.

röhre ein rötliches Pulver, das durch Erwärmen im Vakuum sich in gelbliche Nadeln verwandelte. Der Stoff war hygroskopisch, wurde an feuchter Luft sofort schwarz unter Freiwerden von Jod, und lieferte bei der Zersetzung mit Wasser 81.7% Jod neben Jodsäure<sup>1</sup>. Die Autoren schließen daraus auf eine Formel  $HJ_7O_3$ , die sie derart deuten, daß eine große, vielatomige Molekel von festem Jod nur zu einem Teil, und zwar bis zu Jodsäure oxydiert worden sei: die Formel wäre aufzulösen zu  $J_6 \cdot HJO_3$ , als Kombination von Jod mit Jodsäure.

Die Darstellungsmethode von MICHAEL und CONN leidet an einem Übelstande. Wenn man das Jod durch die Perchlorsäure selbst oxydiert, so müssen niedrige Chlorsauerstoffverbindungen und Chlor entstehen; dies bedingt aber, daß die Reaktion zu weit geht, daß als Endprodukt meist nur Jodpentoxyd bzw. Jodsäure erhalten wird. In der Tat reagiert reine, frisch dargestellte Perchlorsäure langsam, ein drei Tage altes, durch partielle Zersetzung braun gewordenes Präparat jedoch heftig unter starker Erhitzung mit Jod, und gibt ausschließlich Jodsäure.

Wir zogen es darum vor, die Oxydation des Jods unabhängig von der Oxydationswirkung der Perchlorsäure, aber in ihrer Gegenwart vorzunehmen, und ließen demgemäß Ozon auf eine Mischung von Jod und Perchlorsäure einwirken.

Gepulvertes Jod löst sich in wasserfreier Perchlorsäure<sup>2</sup> langsam mit dunkelblaugrüner Farbe auf. Läßt man die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so wird sie unter geringer Selbsterwärmung allmählich braun und liefert einen hellgelben amorphen Niederschlag, der mit Wasser etwas Jod abscheidet, aber im wesentlichen doch nur aus (in Perchlorsäure unlöslicher) Jodsäure besteht. Um diese Reaktion möglichst auszuschließen, wird in der Kälte gearbeitet, indem schon vor dem Mischen Jod (4 g) und Perchlorsäure (15 g) in Eiskochsalzmischung vorgekühlt und die Behandlung mit Ozon unter ständiger Abkühlung mit Eiswasser in einem weiten Reagenzglas vorgenommen wird.

Auf die vollkommene Trockenheit des Gasstromes und auf die

---

<sup>1</sup> Wir können uns den hohen Gehalt an „Direktjod“ nicht erklären.

<sup>2</sup> Dargestellt im wesentlichen nach den Angaben von J. VORLÄNDER und R. v. SCHILLING, *Ann. d. Chem.* **310** (1900), 369. Unser Apparat besaß an Stelle der dort empfohlenen Asbest-Wasserglasstopfen Glasschliffe und Quecksilberschlüsse, was nicht nur bequemer und sicherer ist, sondern auch rasches Auswechseln des Destillierkolbens gestattet.

Vermeidung des Eindringens von Feuchtigkeit in die Apparatur ist speziell zu achten, da der entstehende Körper gegen Wasser außerordentlich empfindlich ist. Natürlich muß man sich auch vorsehen, daß bei den verschiedenen Manipulationen die wasserfreie Perchlorsäure nicht mit organischen Substanzen in Berührung kommt. Während der Ozonbehandlung löst sich alles Jod auf, unterstützt durch die Rührwirkung des Gasstromes, und die intensive Färbung nimmt allmählich ab: sobald die Lösung soweit aufgehellt ist, daß sie grün-durchsichtig erscheint, unterbricht man den Ozonstrom und kühlt die vor der feuchten Luft geschützte Lösung in einer Eiskochsalzmischung eine halbe Stunde lang ab. Es scheiden sich grüngelbe Kristalle aus, bei ruhigem Stehen bilden sich ziemlich große Nadeln und Säulen. Durch rasches Absaugen in einem Goochtiigel, der oben durch ein Calciumchloridrohr verschlossen ist, wird die grüne Mutterlauge entfernt und das Produkt mit etwas abgekühlter Perchlorsäure gewaschen. Ein Teil der Substanz geht dabei infolge der großen Löslichkeit bei gewöhnlicher Temperatur verloren.

Das erhaltene gelbe kristallisierte Jodiperchlorat ist nach zwei Richtungen ungemein empfindlich: es darf nicht mit Feuchtigkeit in Berührung kommen, weil es sich damit augenblicklich zersetzt nach der Gleichung



und es darf nicht bei gewöhnlicher Temperatur liegen bleiben, weil sonst die oxydierende Wirkung des Perchloratrestes sich äußert und die Substanz in Jodsäure überführt, während der Geruch nach Chlor auftritt. Bewahrt man das Präparat nur eine Stunde im Exsikkator bei gewöhnlicher Temperatur auf, so werden viel zu niedrige Werte für „Direktjod“ und viel zu hohe Werte für „Jodat-jod“ gefunden. Steht es längere Zeit im Exsikkator, so verliert es die Eigenschaft der Wasserzersetzlichkeit schließlich vollständig und besteht dann nur noch aus fast reinem gelblichem Jodpentoxyd bzw. Jodsäure. Läßt man aber das frisch dargestellte Jodiperchlorat an der Luft liegen, so zerfließt es zu einem zähen braunschwarzen Sirup, aus dem nach und nach Jodsäure auskristallisiert: in diesem Verhalten ähnelt das Jodiperchlorat sehr dem Jodijodat  $\text{J}(\text{JO}_3)_3$ .

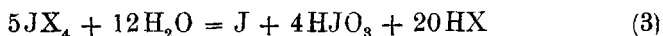
Die Analyse des Jodiperchlorats muß, angesichts der Unbeständigkeit des Stoffes, unmittelbar nach der Darstellung vorgenommen werden. Das abgesaugte Produkt wird rasch auf Tonteller gestrichen und sofort in Wägegläschen verschlossen und gewogen: die

erhaltenen Zahlen können unter diesen Umständen nicht vollkommen scharf ausfallen, und wir haben über 20 Proben analysieren müssen, bis daß wir gelernt hatten, alle Schwierigkeiten bei der Darstellung, beim Absaugen und bei der eigentlichen Analyse zu überwinden.

Das Wichtigste ist die Feststellung des Verhältnisses von freiem Jod (Direktjod) und Jodsäure (Jodatjod) bei der Zersetzung der Substanz mit Wasser; denn es ist beweisend für den Oxydationsgrad oder die Wertigkeitsstufe des Jods. Ein Salz des dreiwertigen Jods ergibt entsprechend der Gleichung



das Verhältnis Direktjod : Jodjodat = 1:1.5, ein Salz des vierwertigen Jods müßte nach der Gleichung



ergeben das Verhältnis Direktjod : Jodatjod = 1 : 4.

Um nun diese Grundzahl, die von etwa anhaftender freier Perchlorsäure unabhängig ist, möglichst unverfälscht zu erhalten, wurde eine Substanzprobe unmittelbar nach dem Absaugen ungewogen mit Wasser zersetzt, das freiwerdende Jod abdestilliert, in Kaliumjodidlösung aufgefangen und mit 0.1-n. Natriumthiosulfatlösung titriert: die verbrauchten ccm entsprechen dem Direktjod. Die im Destillierkolben zurückgebliebene Lösung enthält laut Gleichung (1) Jodsäure und Perchlorsäure; sie wurde mit überschüssiger angesäuerter Kaliumjodidlösung zusammengebracht und das freigewordene Jod mit derselben Natriumthiosulfatlösung titriert. Der sechste Teil der dabei verbrauchten Thiosulfatlösung entspricht dem Jodatjod.

I. Direktjod: 19.1 ccm 0.1-n.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .

Jodatjod:  $\frac{1}{6}$  von 197.1 = 32.85 ccm 0.1-n.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .

Verhältnis Direktjod : Jodatjod = 19.1 : 32.85 = 1 : 1.72.

Es folgt daraus, daß es sich nur um ein Jodiperchlorat mit dreiwertigem Jod als Kation handeln kann. Allerdings bleibt der Wert für Direktjod etwas hinter dem berechneten zurück, allein die ungeheure Empfindlichkeit der Substanz für Feuchtigkeitsspuren bedingt, daß man den Beginn ihrer Zersetzung während des Absaugens kaum vermeiden kann, wodurch Direktjod erniedrigt, Jodatjod erhöht wird, und die mit viel Wasser absichtlich eingeleitete Zersetzung verläuft so heftig, daß unter gewaltiger Temperaturerhöhung und hörbarem Knistern sofort Joddampf frei wird und leicht kleine Verluste eintreten.

Wir analysierten nun weiterhin gewogene Portionen und bestimmten darin stets Direktjod durch Zersetzung mit Wasser, Abdestillieren und Auffangen in Kaliumjodidlösung. Die rückständige Lösung wurde entweder durch Reduktion mit Schwefeldioxyd zur gravimetrischen Bestimmung des Jodatjods oder, nach Zerstörung der Jodsäure mit Schwefelwasserstoff, durch Neutralisation mit Kaliumhydroxyd, Eindampfen und Glühen mit Ammoniumchlorid zur gravimetrischen Bestimmung des Perchloratrestes verwendet.

II. 3.6237 g Substanz wurden mit Wasser zersetzt (wobei etwas Jod verloren ging), und das abdestillierte Jod verbrauchte 27.6 ccm 0.1-n.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung, entsprechend 9.6% Direktjod

Die zurückgebliebene Lösung ( $\text{HJO}_3 + \text{HClO}_4$ ) verbrauchte zur Neutralisation 28.8 ccm n.-KOH; hierauf wurde mit  $\text{SO}_2$  im Überschuß reduziert und mit  $\text{AgNO}_3$ -Lösung gefällt, wobei 1.2799 g AgJ entsprechend 19.1% Jodatjod erhalten wurden. Die 1.2799 g AgJ entsprechen 0.9592 g  $\text{HJO}_3$  oder 5.4 ccm n.-KOH, so daß also 23.4 ccm n. KOH zur Neutralisation der  $\text{HClO}_4$  verbraucht worden sind; daraus berechnen sich 64.3%  $\text{ClO}_4'$ .

III. 2.1688 g Substanz (mit noch etwas anhaftender Perchlorsäure) wurden mit Wasser zersetzt, und das abdestillierte J verbraucht 17.8 ccm 0.1-n.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , entsprechend 10.4% Direktjod.

Die zurückgebliebene Lösung ( $\text{HJO}_3 + \text{HClO}_4$ ) wurde unter vorsichtigem Eintröpfeln von  $\text{H}_2\text{S}$ -Wasser so lange destilliert, bis alle  $\text{HJO}_3$  in Form von  $\text{J}_2$  verjagt war: bleibt noch etwas J' in Lösung, so kann es durch  $\text{H}_2\text{O}_2$  ausgetrieben werden. Die Lösung enthält nun nur noch  $\text{HClO}_4$ : sie verbrauchte zur Neutralisation 14.3 ccm n.-KOH, entsprechend 65.6%  $\text{ClO}_4'$ , und gab nach dem Eindampfen, Glühen mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und etwas  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  und Fällen mit  $\text{AgNO}_3$  1.9759 g AgCl, entsprechend 63.2%  $\text{ClO}_4'$ . (Der Mindergehalt beim gravimetrischen Verfahren ist vielleicht durch Anwendung eines Porzellantieglens beim reduzierenden Glühen<sup>1</sup> bedingt).

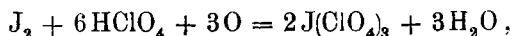
Man kann auch bei dieser Analyse das Jodatjod berechnen, aus dem gefundenen Direktjod und dem in I. gefundenen Verhältnis: so ergibt sich 17.7% Jodatjod.

Ber. für $\text{J}(\text{ClO}_4)_3 + 2 \text{H}_2\text{O}$ :		Gefunden:		
		I	II	III
Direktjod	11.00	—	9.6	10.4
Jodatjod	16.51	—	19.1	(17.7)
Verhältnis $\frac{\text{Direktjod}}{\text{Jodatjod}}$	1 : 1.5	1 : 1.72	—	—
Perchloratrest	64.68	—	(64.3)	65.6
Wasser	7.81	—	—	63.2

Der Analyse nach liegt also das neutrale Jodiperchlorat  $\text{J}(\text{ClO}_4)_3$  vor. Die erhaltenen Werte sprechen für einen Gehalt von 2 Mol. Kristallwasser; ein solcher ist durchaus möglich, weil bei der Dar-

<sup>1</sup> TREADWELL II. 5. Aufl. (1911), S. 381.

stellung des Jodiperchlorats aus Jod, Perchlorsäure und Ozon trotz der Vermeidung jeglichen Wassergehaltes der Reagentien Wasser entstehen muß nach



und weil unser Präparat bei tiefer, der Bildung von Hydraten besonders günstiger Temperatur auskristallisiert ist. Die Annahme von Kristallwasser in einem durch Wasser so leicht zersetzlichen Jodisalz ist kein absurdes Novum, insofern auch das basische Jodisulfat von P. CHRETIEN Kristallwasser enthält.

Das Jodiperchlorat ist ziemlich indifferent gegen organische Lösungsmittel, es läßt beim Übergießen mit Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform, Äther, Alkohol, Benzol, Nitrobenzol oder Aceton, von denen einzelne mit freier Perchlorsäure explosionsartig reagieren, in der Kälte keine Veränderung, in der Wärme nur geringe Jodabscheidung beobachten. Es explodiert auch nicht beim Erhitzen.

Versuche, das Jodiperchlorat aus Jodinitrat oder aus basischem Jodisulfat zu gewinnen, hatten keinen Erfolg.

#### Neutrales Jodisulfat, $\text{J}_2(\text{SO}_4)_3$

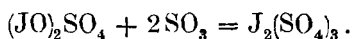
nach Versuchen von LOUIS HELFER.

Von der Voraussetzung ausgehend, daß  $\text{J}_2\text{O}_4$  ein einheitliches Jodoxyd sei, hat M. M. P. MUIR<sup>1</sup> versucht, das entsprechende Sulfat darzustellen, indem er  $\text{J}_2\text{O}_4$  mit Schwefeltrioxyd längere Zeit bei mäßig erhöhter Temperatur in zugeschmolzenen Röhren erhitzte. Das erhaltene Produkt besaß die Haupteigenschaften der Jodisalze, die gelbe Farbe und die Zersetzlichkeit durch Wasser; seine Zusammensetzung  $\text{J}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{SO}_3$  zeigt ein für das Salz eines vierwertigen Kations ungewöhnliches Verhältnis von Base und Säure. Der Körper wird im ABEGGSchen Handbuch als Jodyljodat-Sulfat registriert.

Betrachtet man nach unserer Auffassung den Stoff  $\text{J}_2\text{O}_4$  als basisches Jodijodat,  $\text{JO} \cdot \text{JO}_3$ , so enthält er nicht vierwertiges, sondern zugleich drei- und fünfwertiges Jod, und er erscheint dann nicht wohl geeignet als Ausgangsmaterial zur Gewinnung einheitlicher Salze. Wir kamen also zu der Vermutung, daß es MUIR tatsächlich geglückt sei, das neutrale Sulfat des dreiwertigen Jods darzustellen, daß aber sein Präparat mit Jodsäure verunreinigt war. Um zum vollen Erfolg zu gelangen, mußte das Ausgangsmaterial

<sup>1</sup> Journ. Chem Soc. London 95 (1909), 656.

so gewählt werden, daß bei der Bildung des erwarteten Salzes ausschließlich dreiwertiges Jod sich beteiligen konnte. Es lag nun sehr nahe, das CHRÉTIENSche basische Jodisulfat  $(\text{JO})_2\text{SO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  anzuwenden; aus ihm muß bei der Addition von Schwefeltrioxyd direkt das neutrale Jodisulfat entstehen, nach



Wir stellten uns darum basisches Jodisulfat nach den weiter oben zitierten Vorschriften her, überzeugten uns durch die Analyse von seiner Reinheit, und brachten 10 g davon in eine 2 cm weite Einschmelzröhre, in welche dann 40—50 g Schwefeltrioxyd hineindestilliert wurden. Die nach dem Zuschmelzen noch 40 cm lange Röhre erhitzen wir in einem Paraffinölbade so lange, bis das feinkristallinische, dunkelgelbe Jodisulfat in eine vollkommen homogene, hellgelbe Kristallisation übergegangen war; das dauerte etwa 140 Stunden lang bei einer Temperatur von 100—120°. Nimmt man die Röhre noch lauwarm aus dem Bade heraus, so kann man die durchsichtigen, bis zu 5 mm langen Kristalle sehr gut beobachten, weil das Schwefeltrioxyd zunächst flüssig bleibt. Beim Liegen bei Zimmertemperatur erstarrt das Schwefeltrioxyd zu den asbestartigen feinen weißen Nadeln, neben denen die dickeren flachen Säulen und Prismen des gelben Jodisulfats immer noch deutlich zu unterscheiden sind.

Der gesamte Röhreninhalt wurde durch Stehen im Vakuumexsikkator auf porösen Tonplatten über Schwefelsäure vom freien Schwefeltrioxyd befreit. Die zurückbleibenden gelben Kristalle sind nun wieder, wie alle neutralen Jodisalze, außerordentlich empfindlich für Feuchtigkeit und färben sich an der Zimmerluft augenblicklich schwarz. Sie wurden deshalb in passenden Mengen in gewogene Röhrchen eingeschmolzen und so zur Analyse gebracht. Die Zersetzung durch Wasser tritt viel rascher ein mit dem neutralen als mit dem basischen Jodisulfat von P. CHRÉTIEN.

Zur Analyse dienten folgende Methoden: das Direktjod wurde nach dem Abdestillieren und Auffangen in Kaliumjodidlösung jodometrisch, das Jodatjod und das Gesamtjod nach Reduktion mit Schwefeldioxyd fällungsanalytisch nach VOLHARD bestimmt; der Sulfatrest wurde, nach Unschädlichmachen der Jodsäure durch Reduktion mit salzsaurer Kaliumjodidlösung oder mit Natriumamalgam, gravimetrisch bestimmt.



I. 0.6923 g Substanz gaben 0.1207 g Direktjod entsprechend 17.43 %, und 0.1872 g Jodatjod entsprechend 26.43 %.

II. 0.3759 g Substanz gaben 0.1669 g Gesamtjod entsprechend 44.40 %.

III. 0.6350 g Substanz gaben, nach der Reduktion mit salzsaurer KJ-Lösung, 0.8622 g BaSO<sub>4</sub> entsprechend 55.88 % SO<sub>4</sub>''.  
 IV. 0.5348 g Substanz gaben, nach der Reduktion mit Natriumamalga, 0.7289 g BaSO<sub>4</sub> entsprechend 55.96 % SO<sub>4</sub>''.  
 O<sub>4</sub>''

	Berechnet für			Gefunden		
$\text{J}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{SO}_3 = \text{J}_2\text{O}(\text{SO}_4)_3$	$\text{J}_2(\text{SO}_4)_3$	I	II	III	IV	
Direkt-J	9.10	18.73	17.43	—	—	
Jodat-J	36.39	28.10	26.43	—	—	
Direkt-J						
Jodat-J	1 : 4	1 : 1.5	1 : 1.516	—	—	
Gesamt-J	45.49	46.83	—	44.40	—	
SO <sub>4</sub> ''	51.64	53.17	—	—	55.88	
O	2.87	—	—	—	55.96	

Die Analysen ergeben also, daß das neutrale Jodisulfat J<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> vorliegt, verunreinigt durch etwas anhaftendes Schwefeltrioxyd, das den Gesamtjodgehalt herunter und den SO<sub>4</sub>''-Gehalt um einen entsprechenden Betrag heraufdrückt. Die von Muir angegebene Formel J<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.3SO<sub>3</sub> verlangt für Gesamtjod und für SO<sub>4</sub>'' nicht sehr weit von den für J<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> berechneten abstehende Zahlen. Aber das Verhältnis Direktjod:Jodatjod ist allein maßgebend für die Valenzstufe des Jods, und dieses (von Muir nicht bestimmte) Verhältnis war bei den von uns analysierten Präparaten so nahe bei 1:1.5, als es bei der Empfindlichkeit des Salzes für Feuchtigkeit überhaupt zu erwarten ist.

Durch diese neue Untersuchung ist einstweilen die Chemie der Sulfate des dreiwertigen Jods abgeschlossen. Aus dem Vergleich der Salze (JO)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.<sup>1</sup>/<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O und J<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> sowie aus dem Vergleich der Salze JO.JO<sub>3</sub> und J(JO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> geht hervor, daß im allgemeinen die neutralen Jodisalze heller gelb gefärbt sind und eine größere Löslichkeit sowie eine größere Empfindlichkeit gegen Wasserdampf besitzen als die basischen Jodisalze.

### Neutrales Jodijodat, J(JO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.

Für die Darstellung der Jodisalze ist es gleichgültig, ob man Jod bei Gegenwart einer geeigneten wasserfreien Säure oxydiert oder ob man Jodsäure unter denselben Umständen durch Erhitzen reduziert. Das Jodijodat J(JO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> ist bisher nur durch Oxydation von Jod mit Ozon erhalten worden: wir haben nun gefunden, daß es auch durch Reduktion von Jodsäure dargestellt werden kann, bei

Gelegenheit von Versuchen durch Zersetzung von Jodsäure in wasserfreier Phosphorsäure ein Jodiphosphat zu erhalten.

20 ccm konzentrierte Phosphorsäure ( $d = 1.70$ ) werden zunächst durch Erhitzen in einem großen Platintiegel entwässert. Nach dem Erkalten rührt man portionenweise 8 g gepulverte Jodsäure hinein und erwärmt wieder vorsichtig. Die Jodsäure beginnt sich zu zersetzen, es entwickelt sich Sauerstoff, und unter Gelbfärbung der Lösung tritt nach 10—20 Minuten auch Joddampf auf. Man unterbricht dann das Erhitzen und läßt den Tiegel im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure erkalten. Es bildet sich in der Phosphorsäure nach und nach ein gelblich-weißer reichlicher Niederschlag, der an feuchter Luft augenblicklich unter Jodabscheidung zersetzt wird. Die rahmartig dicke Masse kann aber nicht abfiltriert werden: die Niederschlagsteilchen sind sehr klein und sehr zahlreich und das Lösungsmittel dickflüssig. Wir rührten darum den Brei mit konzentrierter Schwefelsäure an, wodurch sich der Niederschlag zusammenballt und schließlich absetzt. Sobald Teile des Niederschlages, von der Mutterlauge entblößt, an die Zimmerluft kommen, färben sie sich dunkel. Wir nahmen in Anbetracht der großen Empfindlichkeit des Stoffes die Trennung von der Mutterlauge einfach so vor, daß nach dem Abdekantieren der klaren überstehenden Lösung der dicke Brei vom Boden des Tiegels direkt auf Tontellerstücke gebracht und im Vakuumexsikkator getrocknet wurde. Das zurückbleibende gelblichweiße lockere Pulver zersetzt sich mit Wasser oder Alkohol momentan: beim Zerfließenlassen an der Luft entsteht kein basisches Jodisalz, sondern nur Jod und Jodsäure.

Der Stoff erwies sich als praktisch frei von Phosphorsäure und Schwefelsäure. Bei den Analysen wurde darum nur das Verhältnis Direktjod : Jodatjod bestimmt, und um diesen Wert möglichst genau zu erhalten, wurden ungewogene Portionen in der bekannten Weise mit Wasser zersetzt und das freiwerdende Jod in Kaliumjodidlösung hineindestilliert. Im Destillat wurde das Direktjod titrimetrisch mit 0.1-norm. Natriumthiosulfatlösung, im Rückstand nach der Reduktion mit Schwefeldioxyd das Jodatjod gravimetrisch als Silberjodid bestimmt.

I. Direktjod 0.3095 g, Jodatjod 2.8531 g.

II. Direktjod 0.3551 g, Jodatjod 3.2091 g.

Verhältnis Direktjod : Jodatjod.

Berechnet für  $J_4O_6$

1 : 9

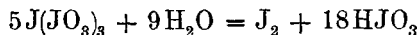
Gefunden I

1 : 9.218

II

1 : 9.037

Das gefundene Verhältnis 1:9 ist nach der Zersetzungs-  
gleichung



charakteristisch für das neutrale Jodijodat. Das nach der neuen Methode erhaltene Präparat macht einen einheitlicheren Eindruck als das mit Ozon dargestellte und ist den Analysen nach auch reiner. Die Phosphorsäure ist augenscheinlich unter den angegebenen Umständen nicht im Stande, die noch vorhandene unzersetzte Jodsäure aus dem Jodijodat zu verdrängen und ein Jodiphosphat zu bilden.

### Zusammenstellung.

1. Das Jodoxyd  $\text{HJ}_4\text{O}_8$  ist aus der Literatur zu streichen.
2. Bei der Oxydation von Jod in wasserfreier Perchlorsäure bei niederer Temperatur entsteht das Jodiperchlorat  $\text{J}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , das wie alle Jodisalze gegen Feuchtigkeit sehr empfindlich ist, aber außerdem durch den in ihm enthaltenen Perchlorsäurerest bei gewöhnlicher Temperatur durch Oxydation zerstört sind.
3. Das Sulfat  $\text{J}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{SO}_3$  ist aus der Literatur zu streichen.
4. Durch andauerndes Erhitzen von basischem Jodisulfat  $(\text{JO})_2\text{SO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  mit Schwefeltrioxyd auf  $100\text{--}120^\circ$  entsteht das neutrale Jodisulfat  $\text{J}_2(\text{SO}_4)_3$ , das in hellgelben Prismen kristallisiert.
5. Durch Erhitzen von Jodsäure in wasserfreier Phosphorsäure bis zur Entwicklung von Sauerstoff und Joddampf entsteht das früher aus Jod mit Ozon dargestellte neutrale Jodijodat  $\text{J}(\text{JO}_3)_3$ .

---

Herr Dr. H. KAPPELER erhielt für die Durchführung dieser Arbeit Mittel von der Schweizerischen chemischen Gesellschaft, wofür auch hier der beste Dank ausgesprochen sei.

*Basel, Anorganische Abteilung d. Chem. Anstalt, Oktober 1914.*

Bei der Redaktion eingegangen am 28. November 1914.

---