

Sitzungsberichte

der

mathematisch - physikalischen Classe

der

k. b. Akademie der Wissenschaften

zu München.

Band I. Jahrgang 1871.

München.

Akademische Buchdruckerei von F. Straub.

1871.

In Commission bei G. Franz.

Herr Buchner berichtet ferner über eine von Herrn Professor Silvestro Zinno in Neapel eingeschickte Arbeit:

„Ueber Jodschwefelsäure und jodschwefelsaure Salze.“

Mit Versuchen beschäftigt, Methoden ausfindig zu machen, mittelst welcher sich am leichtesten Bromwasserstoffsäure und Jodwasserstoffsäure sowohl im gasförmigen Zustande als auch in wässriger Auflösung darstellen lassen, liess ich auch schweflige Säure auf Jod- und Bromamylum einwirken. Ich kam auf diesen Gedanken, weil in chemischen Werken angegeben ist, dass die schweflige Säure das Jodstärkmehl unter Bildung von Schwefelsäure und Jodwasserstoffsäure auf Kosten der Elemente des Wassers vom Stärkmehl entfärbe.

Um diesen Versuch zu machen, goss ich eine reine Auflösung von schwefliger Säure auf gewöhnliches Jodstärkmehl, bis dieses vollkommen entfärbt war, worauf die entfärbte Flüssigkeit sogleich der Destillation unterworfen wurde. Bei der Prüfung des Destillationsproduktes fand ich aber darin nicht die geringste Spur Jodwasserstoffsäure, so dass mit Quecksilber und Zink keine Reaction auf diese Säure bewirkt wurde, während doch Chlorwasser Jod daraus frei machte, was auf die bekannte Weise nachgewiesen werden konnte.

Um die Natur des erhaltenen Produktes näher kennen zu lernen, sättigte ich einen Theil des Destillates mit Kalilauge; die etwas concentrirte Flüssigkeit besass aber nicht die Eigenschaften des Jodkaliums, sondern unterschied sich davon, wie ich weiter unten erwähnen werde, durch ein besonderes Verhalten und namentlich dadurch, dass sie mit

Quecksilberchlorid einen fast weissen Niederschlag gab, welcher erst nach und nach, indem er sich in Sulfat und Jodid umwandelte, roth wurde; mit essigsaurem Blei entstand ein weisser Niederschlag, während salpetersaures Blei einen gelben Niederschlag und schwefelsaures Kupfer nach einiger Zeit einen weissen Niederschlag hervorbrachte, was weder bei löslichen Sulfaten noch löslichen Jodmetallen der Fall ist.

Ich dachte hierauf, dass sich ein jodschwefelsaures Salz gebildet haben könnte und folglich, dass im Destillat Jodschwefelsäure vorhanden sei. Und da diese Säure, welche als Schwefelsäure gedacht werden kann, deren drittes Mischungsgewicht Sauerstoff durch ein Aequivalent Jod nach der Formel SO_2J ersetzt ist, kaum bekannt und nur in wenigen Handbüchern der Chemie angeführt ist, so suchte ich sie frei und rein zu erhalten, indem ich das erwähnte Destillat bei sehr mässiger Wärme concentrirte, um die überschüssige schweflige Säure zu verflüchtigen, worauf ich versuchte, ob es die Eigenschaft besitze, Schwefel aufzulösen und sich dabei gelb zu färben, wie diess die Jodschwefelsäure thut.

Um vergleichende Versuche zu machen, bereitete ich die Jodschwefelsäure nach dem von Pelouze und Fremy in ihrem Lehrbuche S. 509 angegebenen Verfahren, nämlich durch Destillation eines vollkommen trockenen Gemenges von Jod und schwefligsaurem Blei und Rectification des Destillates über Quecksilber, um die Säure von einem etwa dabei befindlichen Jodüberschuss zu befreien.

Die auf diese Weise bereitete Jodschwefelsäure verhielt sich gerade so wie die von mir auf die oben angegebene Weise bereitete Säure.

Aus diesen Beobachtungen musste ich schliessen, dass die schweflige Säure und Jodstärkmehl keineswegs Schwefelsäure und Jodwasserstoffsäure bilden, wie man bisher geglaubt hat, sondern Jodschwefelsäure.

Hierauf suchte ich jodschwefelsaure Salze zu erhalten,

wobei ich von dem Gedanken geleitet wurde, dass, wenn man anstatt der schwefligen Säure ein schwefligsaures Salz auf Jodamylum wirken liesse, das entsprechende Jodosulfat entstehen könnte.

Zu diesem Zwecke goss ich eine Lösung von schwefligsaurem Natron auf in Wasser zertheiltes Jodstärkmehl; sobald als beim Umrühren Entfärbung eingetreten war, wurde die Flüssigkeit filtrirt, etwas eingedampft und wieder filtrirt, um die letzten Stärkmehltheilchen zu entfernen.

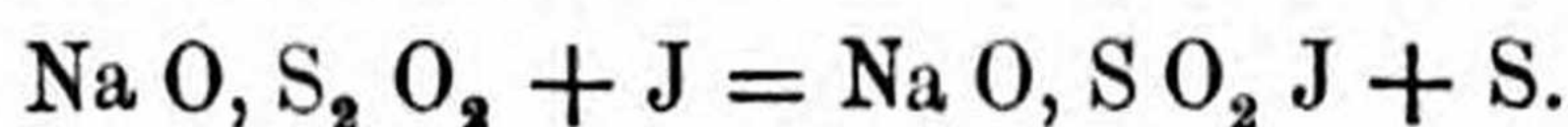
Die auf diese Weise erhaltene Salzlösung lieferte, noch weiter eingedampft und noch einmal filtrirt, dann bei mässiger Wärme gehörig concentrirt, während des Erhaltens und in der Ruhe zahlreiche Krystalle, welche zwischen Filtrirpapier gesammelt und getrocknet wurden.

Da es aber schwierig ist, das jodschwefelsaure Salz auf diese Weise frei von allen Stärkmehltheilen zu erhalten, indem es immer mit etwas Kleister imprägnirt bleibt, und da es mir durch weitere Versuche bekannt war, dass das Jod sich unter sehr bemerkbarer Temperatur-Erhöhung in schwefligsaurem Natron und Kali unter bleibender Entfärbung auflöse, wenn keine zu grosse Menge Jod genommen wird, so dachte ich, dass auch auf diese Weise ein jodschwefelsaures Salz entstehen könnte. Ich trug daher in eine concentrirte Lösung von schwefligsaurem Natron in der Kälte so viel Jod ein, als sich davon auflösen vermochte; als sich die kaum gelblich gefärbte Flüssigkeit nicht weiter mehr entfärbte, wurde sie filtrirt und bei mässiger Wärme bis zur Bildung einer dicken Salzhaut eingedampft. Das während des ruhigen Abkühlens wohl herauskrystallisirte Salz war von dem mittelst Jodstärkmehls erhaltenen durchaus nicht verschieden.

Um mich weiter von der Synthese der Jodosulfate zu überzeugen, bereitete ich direct Jodschwefelsäure, indem ich nach und nach Jod in concentrirte wässerige schweflige Säure eintrug. Die farblose Flüssigkeit wurde in drei Theile

getheilt, wovon der eine mit kohlensaurem Kali, der zweite mit kohlensaurem Natron und der dritte mit kohlensaurem Ammoniak gesättigt wurde. Auf diese Weise erhielt ich das Kali-, Natron- und Ammoniaksalz der Jodschwefelsäure, welche Salze bei vorsichtigem Eindampfen herauskrystallisirten.

Aus diesen und mehreren anderen Versuchen konnte ich schliessen, dass die jodschwefelsauren Alkalien hauptsächlich auf dreierlei Weise bereitet werden können: 1) durch Einwirkung schwefligsaurer Alkalien auf Jodstärkmehl, 2) Auflösung einer bestimmten Menge Jod in den Auflösungen der schwefligsauren Alkalien, 3) durch directe Sättigung der Jodschwefelsäure mit den Alkalien oder deren Carbonaten. Ferner habe ich gefunden, dass diese Salze auch entstehen können durch Auflösung von Jod in den Lösungen der unterschwefligsauren Alkalien. Diese Bildung erfolgt unter Ausscheidung von Schwefel und kann durch folgende Gleichung ausgedrückt werden:



Indessen scheint von diesen Darstellungsmethoden die zweite den Vorzug zu verdienen, weil sie sich am leichtesten und schnellsten ausführen lässt.

Bei dieser Gelegenheit will ich bemerken, dass die Bereitung der jodschwefelsauren Salze viele Sorgfalt und Aufmerksamkeit erfordert, wie auch das hiezu gewählte Verfahren sein möge. Das Jod muss kalt und nur in kleinen Mengen zur Flüssigkeit gesetzt werden, um jede Temperatur-Erhöhung, welche auf das Resultat nachtheilig einwirken könnte, zu vermeiden. Ferner muss die Salzlösung bei sehr mässiger Wärme abgedampft und zur Krystallisation an einen kühlen dunklen Ort und so viel als möglich vor Luftzutritt geschützt gestellt werden, weil sich ausserdem das Salz in schwefelsaures Salz und Jodmetall wenigstens theilweise umsetzen würde.

Ich werde im folgenden die Eigenschaften der von mir dargestellten jodschwefelsauren Salze etwas näher beschreiben.

Jodschwefelsaures Natron. $\text{Na O, S O}_2 \text{ J} + 10 \text{ HO}$. Es krystallisirt in farblosen, länglichen, ganz gleichartigen Prismen, schmeckt bitterlich aber viel weniger unangenehm als das schwefelsaure Natron, ist leicht löslich in Wasser, wovon 100 Theile bei $+ 15^\circ$ 27,5 Theile auflösen; auch in wässerigem Weingeist löst es sich sehr leicht auf. Beim Erhitzen entwickelt es Joddämpfe und verwandelt sich in Schwefelnatrium und schwefelsaures Natron; an der Luft verwittert es und am Lichte, schneller am directen als am zerstreuten, wird es unter Austritt von Jod und Oxydation der schwefligen Säure zu Schwefelsäure verändert, so dass mehr oder weniger braun gefärbtes verwittertes schwefelsaures Natron zurückbleibt.

Die Auflösung des Salzes reagirt nicht alkalisch; durch einen sehr schwachen galvanischen Strom findet darin eine Zersetzung in Jodwasserstoff, Schwefelsäure und Natron statt. Beim Uebergiessen des trockenen Salzes mit Schwefelsäure entwickelt sich schweflige Säure unter Ausscheidung von Jod, welches sich beim Erhitzen in violette Dämpfe verwandelt; auf nassem Wege wird ebenfalls Jod ausgeschieden, welches die Auflösung violettbraun färbt. Mit Salpetersäure gibt die Auflösung des Jodosulfates einen Niederschlag von Jod, der bei einem Ueberschuss derselben Säure verschwindet. Mit salpetersaurem Quecksilberoxyd entsteht ein gelblich-weisser, mit salpetersaurem Silber ein schmutzigweisser, mit salpetersaurem Blei ein gelber und mit essigsäurem Blei ein weisser Niederschlag. Mit Hydrochlorsäure wird daraus Jodschwefelsäure frei unter Bildung von Chlornatrium; mit Quecksilberchlorid entsteht ein weisser, dann rosenroth und zuletzt roth werdender, aber im Ueberschusse des Reagens unlöslicher Niederschlag. Barytwasser erzeugt einen weissen, in Salzsäure fast ganz unlöslichen Niederschlag — ich sage

fast ganz unlöslich, weil es unmöglich ist zu verhindern, dass sich nicht schon während des Versuches Spuren vom Sulfat bilden. Schwefelsaures Kupfer bringt nach einiger Zeit einen grünlichweissen, Goldchlorid einen sehr dunkel braunrothen Niederschlag hervor, auch wird sogar metallisches Gold und Silber von der Auflösung dieses Salzes angegriffen.

Die Wirkung der Wärme, der Schwefelsäure, Salzsäure, des -essigsauren Bleies, salpetersauren Silbers und des Goldchlorides sind also für das jodschwefelsaure Natron und die übrigen löslichen jodschwefelsauren Salze besonders charakteristisch.

Das jodschwefelsaure Natron ist demnach eine wohldefinirbare chemische Art und in rein chemischer Hinsicht von grossem Interesse; sein Mischungsgewicht ist $190 + 90 \text{ Wasser} = 280$.

Um seine Zusammensetzung zu bestimmen, nahm ich davon 280 Centigramme, welche ich bei seinem Isomorphismus mit dem schwefelsauren Natron für die Aequivalentgrösse annehmen zu dürfen glaubte, und behandelte sie mit Salpetersäure, worauf eingedampft und der Verdampfungsrückstand geglüht wurde, um alles Jod zu verflüchtigen und das schwefligsaure Salz in schwefelsaures zu verwandeln. Aus der Lösung wurde die Schwefelsäure mit Chlorbaryum ausgefällt und der erhaltene schwefelsaure Baryt auf einem Filtrum gesammelt, ausgewaschen und geglüht. Die Menge desselben betrug bis auf einen höchst geringen Verlust 116,5, welche Grösse das Aequivalent des schwefelsauren Baryts ist. Nach diesem hielt ich es für überflüssig, noch andere Bestimmungen vorzunehmen, da der Coëfficient der Schwefelsäure (40) aus der Menge des schwefelsauren Baryts berechnet und daraus die Menge der schwefligen Säure (32) ausgeleitet werden konnte, zu welcher das Aequivalent des Jodes (127), welches das dritte Mischungsgewicht Sauerstoff in der Schwefelsäure

substituirt, und dasjenige des Natrons (31) addirt wurde, um die Zahl 190 als Aequivalent für das wasserfreie Salz zu erhalten. Die übrigen 90 sind als Krystallwasser (= 10 Mischungsgewichten) anzurechnen; diese durch Differenz bestimmte Menge wurde auch durch directe Bestimmung nach der Methode des Austrocknens erhalten.

Die 280 Centigramme jodschwefelsauren Natrons haben also annähernd gegeben:

Jodschwefelsäure	159
Natron . . .	31
Wasser . . .	90
	280

Die einfachste und leichteste Controle dieser Analyse bietet die Synthese des jodschwefelsauren Natrons dar, indem zu dessen Bildung für 63 Gramme schwefligsauren Natrons gerade 127 Gramme Jod erforderlich waren. Den gemachten Bestimmungen zufolge enthalten 100 Theile des Salzes:

Jodschwefelsäure	56,20
Natron . . .	11,30
Wasser . . .	32,50
	100,00

Aus der gefundenen Zusammensetzung des jodschwefelsauren Natrons kann diejenige der übrigen Jodosulfate abgeleitet werden.

Jodschwefelsaures Kali. $\text{K O, S O}_2 \text{ J}$. Dieses Salz ist dem schwefelsauren Kali isomorph und zersetzt sich leicht unter der gegenseitigen Einwirkung der Luft und des Lichtes. In Wasser ist es weniger leicht löslich als das jodschwefelsaure Natron, da 100 Theile Wasser bei $+15^\circ$ nur 14 Theile des Kalisalzes auflösen. Im Uebrigen besitzt es die schon beim Natronsalze angegebenen allgemeinen Eigen-

schaften der löslichen Jodosulfate. Das Mischungsgewicht des Kalisalzes ist 206,2.

Jodschwefelsaures Ammoniak. $\text{N H}_4 \text{O, S O}_2 \text{J}$. Es krystallisirt wie das Kalisalz in sechseitigen Prismen und ist in Wasser sehr leicht löslich. An der Luft und am Lichte efflorescirt es und befleckt sich dabei gelb, roth und braun in Folge allmählicher Zersetzung und ungleichmässigen Freiwerdens von Jod, aber bei Abschluss von Licht und besonders von Luft hält es sich besser unzersetzt als die anderen jodschwefelsauren Alkalien.

Da es nicht so leicht ist, schwefligsaures Ammoniak zu haben, so erhält man das jodschwefelsaure Ammoniak leichter, wenn man wässerige Jodschwefelsäure mit kohlensaurem Ammoniak sättiget, bis kein Aufbrausen mehr stattfindet, hierauf die Flüssigkeit filtrirt und bei gewöhnlicher Temperatur an einem dunklen Orte der Krystallisation überlässt.

Sein Mischungsgewicht ist 185.

Obwohl einige Eigenschaften der jodschwefelsauren Alkalien denjenigen der löslichen Jodmetalle analog sind, so ist es doch nicht zweifelhaft, dass die Jodosulfate wohlbestimmte chemische Verbindungen sind; sie stellen wirkliche chemische Arten dar, da die Jodschwefelsäure das Jodür der schwefligen Säure ist, ähnlich der Chlorschwefelsäure, welche das Chlorür der schwefligen Säure darstellt; und da die Jodschwefelsäure nicht wie die Chlorschwefelsäure durch Wasser zersetzt wird, so ist es erklärlich, warum man beim Sättigen der sauren Flüssigkeit mit Alkalien in der Regel kein Gemisch von Jodmetall und schwefelsaurem Salz, sondern jodschwefelsaure Salze erhält. Um sich davon zu überzeugen, braucht man nur eine gemischte Lösung von Jodnatrium und schwefligsaurem Natron oder eine solche von Jodnatrium, schwefligsaurem und schwefelsaurem Natron zu machen, um sich zu versichern, dass die Reactionen dieser Gemische sehr verschieden von denjenigen der jodschwefel-

sauren Salze sind. Auch ist die Krystallform der ganzen Salzmasse bei den Jodosulfaten gleichartig, ferner wird aus diesen Salzen schon durch blosses Erhitzen Jod frei, was bei den alkalischen Jodüren selbst bei 300° nicht der Fall ist. Diese und noch mehrere andere Thatsachen, wie die Temperatur-Erhöhung bis zu 52° bei der Vereinigung des Jods mit schwefligsaurem Natron, sind Beweise genug, dass die Jodosulfate besondere neue chemische Arten sind.
