

Mittheilungen.

5. C. Rammelsberg: Bemerkungen zu den Angaben von Lautsch und Fernlund über die Perjodate.

Meine Untersuchungen über die überjodsauen Salze hatten eine möglichst vollständige Kenntnifs der hierauf bezüglichen Thatsachen zum Zweck, wie dies aus den kürzeren Mittheilungen (diese Berichte I. No. 7 und 8 und 12) und der ausführlichen Abhandlung (Poggend. Ann. Bd. 134, S. 368, 499) sich ergibt.

Nach vollendeter Arbeit ersah ich, daß inzwischen zwei andere Chemiker sich mit denselben Verbindungen beschäftigt und ihre Resultate publicirt hatten, nämlich Lautsch *) und Fernlund **).

Der Erstgenannte hat die freie Säure, das normale Kalisalz, das normale und halbbasische Natronsalz, die Silbersalze und je ein Salz von Ba, Pb, Cu, Co, Hg und Hg studirt, während Fernlund sich auf die Silbersalze beschränkt hat.

Magnus und Ammermüller haben das orangerothe normale Silbersalz AgJO^4 , das gelbe halbüberjodsauer Silber $\text{Ag}^4\text{J}^2\text{O}^9 + 3 \text{ aq.}$ und das braunrothe $\text{Ag}^4\text{J}^2\text{O}^9 + \text{ aq.}$ entdeckt, und ich habe denselben das schwarzbraune fünftelüberjodsauer Salz Ag^5JO^6 hinzugefügt.

Nun hat Fernlund ein orangefarbiges normales Salz mit 1 Mol. Wasser erhalten, von dem er sagt, es krystallisire in hexagonalen Prismen, ohne Messungen mitzutheilen. Seine Angaben beschränken sich überhaupt darauf, daß es bei 100° nichts, bei 125° 2,64 pCt., bei 140° 6,08 pCt. am Gewicht verliere, während die Verbindung $\text{AgJO}^4 + \text{ aq.}$ 5,68 pCt. Wasser voraussetzt.

Ich habe bei vielmaligen Darstellungen des normalen Silbersalzes nie etwas anderes als die wasserfreien orangerothen Quadratoktaeder erhalten, will aber daran erinnern, daß die Perjodate des Silbers in höherer Temperatur zu Jodaten werden.

Das orangefarbige AgJO^4 verlor

bei 135°	0,4 pCt.
- 150°	3,2 -
- 165°	3,7 -
- 175°	6,1 -

d. h. bei 150° hatte sich 56,6 AgJO^3 gebildet, und bei 175° war alles Perjodat verschwunden (berechneter Verlust 5,35 pCt.), wie die weißse Farbe und das Verhalten zu HNO^3 bestätigte.

*) Journ. f. pr. Chem. Bd. 100, S. 65.

***) Ebendas. a. d. Oefversigt 1866, No. 7 und 8.

In dem gelben Halb-Perjodat, welches nach den Versuchen der Entdecker und den meinigen 3 Mol. Wasser enthält, will Fernlund vier gefunden haben. Nun ergibt ein Vergleich beider Formeln:

$Ag^4 J^2 O^9 + 3 aq.$		$Ag^4 J^2 O^9 + 4 aq.$			
4 Ag = 432 = 48,87	}	77,6	432 = 47,90	}	76,06
2 J 254 28,73			254 28,16		
9 O 144 16,29			144 15,96		
3 aq. 54 6,11			4 aq. = 72 7,98		
<hr style="width: 50%; margin-left: 0;"/>			<hr style="width: 50%; margin-left: 0;"/>		
884 100.			902 100.		

Fernlund fand bei 100° einen Verlust = 4,22 pCt., bei 125° = 6,58 pCt. Seine Formel wird dadurch von selbst widerlegt.

Nach Lautsch wird halbüberjodsaures Natron, $Na^4 J^2 O^9 + 3 aq.$, bei Behandlung mit überschüssigem salpetersaurem Silber sogleich geschwärzt. Aus dem entstandenen Silbersalz erhielt er in 7 Versuchen 56,21—57,66, im Mittel 56,87 pCt. Silber, und 26,18—27,08, im Mittel 26,53 pCt. Jod, was einem Zweifünftel-Perjodat, $Ag^{10} J^4 O^{19}$ entspricht:

10 Ag = 1080 = 57,08	
4 J 508 26,85	
19 O 304 16,07	
<hr style="width: 50%; margin-left: 0;"/>	
1892 100.	

Behandelt man das Natronsalz in der Kälte mit einer Silberlösung so wird es sogleich braunschwarz. Filtrirt man nach längerem Stehen und wäscht den Inhalt des Filtrums kalt aus, so reagirt das Filtrat dauernd stark sauer. Diese Reaction ist erst nach mehreren Tagen fast unmerklich, und es wurde das Salz in diesem Zustande an der Luft getrocknet. Es verlor unter 150° nichts. 2,757 gaben beim Schmelzen 2,407, welche in verdünnter Salpetersäure 0,866 Jodsilber hinterließen. Hieraus folgt, daß es Fünftel-Perjodat $Ag^5 J O^6$, war.

Berechnet:	Gefunden:
Ag 56,61	55,90
AgJ 30,81	31,41
<hr style="width: 50%; margin-left: 0;"/>	<hr style="width: 50%; margin-left: 0;"/>
87,42	87,31.

Dieses Resultat liefs sich voraussehen, denn ich habe gezeigt, daß alle Perjodate des Silbers durch Wasser in das basischste und in freie Säure zersetzt werden.

Wenn Fernlund also durch Kochen des gelben Halbperjodats mit Wasser ein krystallinisches schwarzbraunes Silbersalz erhielt, welches 15,38 pCt. Sauerstoff gab und 60,93 pCt. Silber enthielt, und es demzufolge für Drittel-Perjodat, $Ag^3 J O^5$, erklärt, so würde er durch längeres Kochen $Ag^5 J O^6$ erhalten haben, und es ist durch die Versuche beider Chemiker die Ansicht nicht widerlegt, daß

diese intermediären Salze Gemenge von $\text{Ag}^4\text{J}^2\text{O}^9$ und $\text{Ag}^5\text{J}\text{O}^6$ seien.

Ferner hat Lautsch angegeben, daß eine Auflösung von halb-überjodsaurem Silber in Salpetersäure beim Neutralisiren mit Ammoniak einen schwarzen Niederschlag giebt, der beim Stehen krystallinisch wird, eine Verbindung, die auch aus dem gelben Silbersalze direct durch Ammoniak sich bilde. Da er aus diesem wasserfreien Salze im Mittel 66,38 Ag, 19,93 J und 13,63 O erhielt, so betrachtet er den Körper als ein Viertel-Perjodat, $\text{Ag}^8\text{J}^2\text{O}^{11}$ (berechnet 66,77 Ag, 19,63 J und 13,60 O).

Setzt man zur salpetersauren Auflösung von überjodsaurem Silber wenig Ammoniak, so schlägt sich gelbes $\text{Ag}^4\text{J}^2\text{O}^9 + 3\text{aq.}$ nieder. Vermehrt man den Zusatz des Ammoniaks, so wird der Niederschlag dunkler, braun bis schwärzlich.

Ich habe in einem Versuche (I) so viel Ammoniak zugesetzt, daß die Flüssigkeit neutral war. Der Niederschlag war getrocknet braun-2,044 verloren bis 150° nur 0,015 Feuchtigkeit und gaben beim Schmelzen 1,763, die in Salpetersäure 0,892 AgJ hinterließen.

In einem anderen Versuche (II.) war das Filtrat schwach alkalisch, der getrocknete Niederschlag dunkler. 2,37 gaben 0,012 Feuchtigkeit, beim Schmelzen 2,043 Rückstand, und 0,878 AgJ aus demselben.

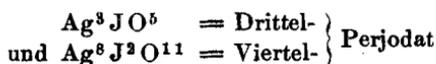
Also:

	I.		II.
Ag	42,94		49,40
		Ag	
AgJ	43,96 = 20,2	Ag	37,24 = 17,11
	<hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/> 86,90		<hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/> 86,64.

Die Silbermengen verhalten sich in:

$$\text{I.} = 1 : 2,145 \quad \text{II.} = 1 : 2,89.$$

Es würden also, wenn man 1 : 2 und 1 : 3 annähme, die Salze



erhalten sein. Beide aber geben an Wasser Ueberjodsäure ab, und werden schließlich zu $\text{Ag}^5\text{J}\text{O}^6$, so daß ich ihre Selbständigkeit sehr bezweifle und sie vielmehr für Gemenge von Halb- und Fünftel-Perjodat halte.

Ueber die Alkalisalze enthält die Abhandlung von Lautsch nichts Neues außer der Angabe, das normale Natronsalz krystallisire aus der Auflösung des basischen in der freien Säure mit 2 Mol. Wasser, wie schon Langlois angegeben hatte. Magnus und Ammermüller hatten bloß das wasserfreie Salz beschrieben, ich

habe dies und das Hydrat mit 3 aq. krystallographisch und chemisch untersucht.

$$\text{NaJO}^4 + 2 \text{ aq.}$$

Na	= 23	= 9,2	
J	127	50,8	
4 O	64	25,6	} 40,0
2 aq.	36	14,4	
	<u>250</u>	<u>100.</u>	

Lautsch bemerkt, das Salz verliere bei 140—150° 14,5 pCt. Wasser, beim Glühen aber 39,8 pCt. Wasser und Sauerstoff.

Langlois fand 14,47 und 37,2 pCt.

Von den Erdsalzen ist bloß des schon von Langlois beschriebenen Salzes $\text{Ba}^2\text{J}^2\text{O}^9 + 3 \text{ aq.}$ Erwähnung gethan.

Das Bleisalz gab die von Langlois und von mir erhaltenen Resultate.

Von den drei Kupfersalzen, welche ich beschrieben habe, führt Lautsch nur das Viertel-Perjodat mit 1 Mol. Wasser an, was schon Langlois beschrieb, während ich ein Hydrat mit 7 aq. erhalten habe. Es soll beim Glühen reines CuO hinterlassen, was meinen Erfahrungen nicht entspricht.

In dem gelben Quecksilberoxydulsalz fand Lautsch 81,78 pCt. Metall; ich habe 80,37 gefunden. Vielleicht ist es ein Fünftel-Perjodat, wie Lautsch annimmt:

$\text{Hg}^5\text{J}^2\text{O}^{12}$	gef.:		$\text{Hg}^4\text{J}^2\text{O}^{11}$
	L.	R.	
5 Hg = 2000 = 80,13	81,78	80,37	78,82
2 J 254 10,38		12,07	12,51
12 O 192 9,49			<u>8,67</u>
<u>2446</u> <u>100.</u>			<u>100.</u>

Seltsam ist die Behauptung von Lautsch, Quecksilberchlorid reagire nicht auf überjodsaure Alkalien, während dadurch ein orange-rothes Doppelsalz gefällt wird, Aus dem Nitrat und $\text{Na}^4\text{J}^2\text{O}^9$ erhielt er das auch von mir direct dargestellte $\text{Hg}^5\text{J}^2\text{O}^{12}$.

Das aus CoSO^4 und $\text{Na}^4\text{J}^2\text{O}^9$ von Lautsch erhaltene gelbgrüne Kobaltsalz, für welches er die Formel $\text{Co}^7\text{J}^4\text{O}^{21} + 18 \text{ aq.}$ giebt, ist im höchsten Grade fraglich, und ich halte es für ein basisch jodsaures Kobalt.

Am auffallendsten erscheinen aber die Erfahrungen in Betreff der Säure selbst, deren Krystalle an der Luft schneller als über Schwefelsäure verwittern sollen, und bei 200—210° alles Wasser und einen Theil Sauerstoff unter Zurücklassung von J^2O^5 verlieren. Ich verweise auf meine Versuche, wonach die Säure nicht verwittert, und schon bei 130—140° sich in J^2O^5 verwandelt.