

„Der Stickstoff giebt uns also das seltene Beispiel eines Körpers, der nicht nur durch positive, sondern auch durch negative Impulse eine erhöhte Sättigungscapacität erlangen kann. Es fehlt ihm die Fähigkeit, mit voller Kraft, wie das Chlor negativ, oder wie das Kalium positiv zu wirken. Nicht einmal die viel schwächere, wenn doch immer noch gut markirte Wirksamkeit des einatomigen Wasserstoffs steht ihm zu Gebote. Möglicherweise ist sogar im Oxydul,  $N_2O$ , die Einatomigkeit nur scheinbar da. Aber ein genügender Ersatz ist gegeben, indem er sich zur Fünfatomigkeit hebend, mit Wasserstoff und Sauerstoff Verbindungen hervorbringen kann, die uns, wie das kautische Ammoniak, die Salpetersäure und der Ammoniumsalpeter, Beispiele der seit alter Zeit bekannten drei Hauptfamilien der chemischen Substanzen, der Basen, Säuren und Salze darbieten.“

„Wie die Alkalien die Salpeterbildung bedingen, so wird die Entstehung des Ammoniaks durch Säuren erleichtert.“

In diesen Ideen Blomstrand's begrüße ich einen weiteren Schritt zur näheren Erkenntniß der von mir schon\*) hervorgehobenen Bedeutung des Wechsels in der Valenz für das Entstehen und Vergehen chemischer Verbindungen.

#### 58. C. Rammelsberg: Ueber die Bildung von Perjodaten aus Jodüren durch Superoxyde.

Im Anschluß an frühere Mittheilungen über das Verhalten der Perjodate in höheren Temperaturen\*\*) will ich hier einige weitere Beobachtungen zusammenstellen, zuvörderst aber das Verhalten einiger Jodate besprechen.

Jodsaures Kali,  $KJO_3$ , zersetzt sich ohne Freiwerden von Jod und ohne Bildung von Perjodat in irgend einer Periode des Processes.

Jodsaures Natron,  $NaJO_3$ , hingegen entwickelt stets Joddämpfe, es hinterläßt also nicht bloß Jodnatrium, sondern einen alkalischen Rückstand. Nach längerem Schmelzen erhält man statt  $75\frac{1}{2}\%$   $NaJ$  nur  $62 - 64\%$  einer Substanz, welche  $Na^4J^3O$ , d. h.  $6NaJ$ ,  $Na^2O^2$ , ist, in Wasser sich leicht auflöst, von allen Säuren unter Jodabscheidung zersetzt wird, bei der Einwirkung des Wassers aber keine Bildung von Perjodat zeigt. Harcourt erhielt direct aus Jod und  $Na^3O^2$  die Verbindung  $Na^2J^3O$ , welche sich gegen Säuren ebenso verhält.

Die normalen Perjodate von Kalium, Natrium und Silber verwandeln sich in der Hitze zuerst vollständig in Jodate.

\*) 1865. Ann. d. Chem. 4. Suppl. S. 167.

\*\*) Diese Berichte Jahrg. I, S. 131.

Das Kali- und Natronsalz, bei 200° noch unverändert, erleiden diese Zersetzung bei 250—300°, das Silbersalz (das orangerothe  $\text{AgJ O}^4$ ) ist bei 175° weißes  $\text{AgJ O}^3$ . Diese Zersetzung beginnt aber schon weit früher, und hat Fernlund zu dem Irrthum veranlaßt, in diesem Salze ein Mol. Wasser anzunehmen.

Ich will hier nicht auf das Verhalten des halbüberjodsauren Natrons,  $\text{Na}^4 \text{J}^2 \text{O}^3$ , zurückkommen, dessen Glührückstand  $\text{Na}^4 \text{J}^2 \text{O}^3$ , wie ich früher gezeigt habe, als  $2 \text{NaJ} + \text{Na}^2 \text{O}^3$  betrachtet werden muß, ich erinnere nur daran, daß durch die Einwirkung des Wassers eine theilweise Umsetzung beider unter Bildung von fünftel Perjodat,  $\text{Na}^5 \text{J O}^6$ , stattfindet. Und da beim Erhitzen von  $\text{Na}^4 \text{J}^2 \text{O}^3$  zuerst  $\text{NaJ O}^3$  entsteht, so liegt es nahe, jenes als  $2 \text{NaJ O}^4 + \text{Na}^2 \text{O}$  zu denken, und anzunehmen,  $2 \text{NaJ O}^3$  reagiren unter Verlust von 4 O auf  $\text{Na}^2 \text{O}$ , welches dabei in  $\text{Na}^2 \text{O}^3$  verwandelt wird.

Das entsprechende Lithionsalz,  $\text{Li}^4 \text{J}^2 \text{O}^3$ , welches beim Erhitzen unter Jodverlust in  $\text{Li}^5 \text{J O}^6$ , d. h.  $\text{LiJ} + 2 \text{Li}^2 \text{O}^3$  übergeht, verhält sich vollkommen analog dem Barytsalz,  $\text{Ba}^2 \text{J}^2 \text{O}^9$ , und man wird sich erinnern, daß auch der jodsaure Baryt genau dasselbe Product, nämlich  $\text{Ba}^5 \text{J}^2 \text{O}^{12}$  bildet, einen Körper, der gegen Reagentien sich wie fünftelüberjodsaurer Baryt verhält, in der That aber als  $\text{BaJ}^2 + 4 \text{BaO}^3$  betrachtet werden muß, was dadurch fast als bewiesen erscheint, daß ein erhitztes Gemenge von  $\text{BaJ}^2$  und  $\text{BaO}^2$  durch Behandeln mit Wasser ebenfalls  $\text{Ba}^5 \text{J}^2 \text{O}^{12}$  giebt, die Bildung von Perjodaten durch die Einwirkung von Superoxyden auf Jodüre mithin nachgewiesen ist.

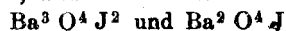
Diese Thatfachen haben mich veranlaßt, die Wirkung des Jods auf Baryt und Baryumsuperoxyd zu untersuchen. Leider glückte es nicht, reines  $\text{BaO}$  zu erhalten, denn das Product des Glühens vom Nitrat war immer  $\text{Ba}^3 \text{O}^4$ , sehr wahrscheinlich eine bestimmte Verbindung,  $2 \text{BaO} + \text{BaO}^2$ .

Erhitzt man diese Substanz mit einem Jodüberschuß, so erhält man eine gelbliche Masse.

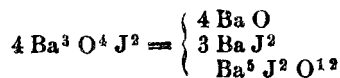
Die Erscheinungen sind dieselben, wenn man reines  $\text{BaO}^2$  anwendet.

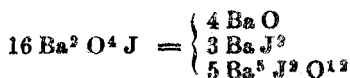
Wasser zieht aus den Producten  $\text{BaJ}^2$  und  $\text{BaO}$  aus, der weiße unlösliche Theil aber hat wieder die Zusammensetzung  $\text{Ba}^5 \text{J}^2 \text{O}^{12}$ , d. h. er verhält sich gegen Reagentien wie fünftelüberjodsaurer Baryt, oder wie der Glührückstand von jodsaurem oder überjodsaurem Baryt.

Die Analyse ergab, daß die Producte



sind, und die Wirkung des Wassers durch die Gleichungen:

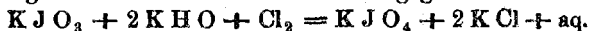




ausgedrückt wird. Hinsichtlich ihrer wahren Natur bin ich entschieden der Meinung, daß diese Körper aus Jodür und Superoxyd bestehen, also  $\text{BaJ}^2$ ,  $2 \text{BaO}^2$  und  $\text{BaJ}^2$ ,  $\text{BaO}^2$ ,  $2 \text{BaO}^3$  sind.

### 59. J. Philipp: Ueber die Bildung der Perjodate.

Im Anschluß an die Arbeiten des Hrn. Prof. Rammelsberg unternahm ich einige Versuche, die hauptsächlich den Zweck hatten, die Vorgänge bei der Bildung der Perjodate aus den Jodaten mittelst Chlor näher kennen zu lernen. Zunächst wurde in eine Auflösung von Kaliumjodat ohne Zusatz von freiem Kali Chlor geleitet; es bildete sich hierbei zwar Perjodat, jedoch nur äußerst wenig, so daß nach einer Bestimmung, die Hr. Prof. Rammelsberg ausführte, nur 3,6% des Jodats in Perjodat verwandelt wurden. Eben derselbe hatte auch die Producte untersucht, die sich bilden, wenn man in eine Auflösung von Kaliumjodat bei Gegenwart von freiem Kali Chlor leitet. Nach der gewöhnlich für diese Reaction angegebenen Gleichung:



müßte 1 Mol. des Jodats gerade 1 Mol. des Perjodats, d. h. 100 Theile von jenem, 107 Theile von diesem liefern, und die Flüssigkeit müßte lediglich Chlorkalium enthalten. Dies Resultat läßt sich jedoch nicht erreichen; es bildet sich stets chloresaurer Kali und die Ausbeute an überjodsaurem Kali entsprach in einem Versuche nur 64% des jodsauren Salzes oder etwa  $\frac{1}{2}$  der berechneten Menge.

Bei wiederholten Versuchen, die ich selbst nach dieser Richtung anstellte, erhielt ich nie die theoretische Ausbeute, und namentlich bei der Bildung des fast unlöslichen basischen Natriumperjodats untereinander ganz bedeutend abweichende Resultate. Dies veranlaßte mich, die gegenseitige Wirkung der Körper, die hier auftreten, näher zu studiren, wobei ich mein Augenmerk auch auf einige Reactionen der Perjodate, die sich unmittelbar anschließen, richtete. —

Chlor wirkt auf die Lösungen von neutralen Perjodaten nicht ein, was sich schon aus der Darstellungsmethode derselben ergibt, ebensowenig Jod. Wenn man dagegen Jod mit den Lösungen neutraler Perjodate auf  $160^\circ$  erhitzt, so wird dasselbe zu Jodsäure oxydirt, während die Perjodate zu Jodaten reducirt werden. Ueberhaupt sind die Lösungen der Perjodate bei dieser Temperatur starke Oxydationsmittel, so daß Mangan- und Wismuthverbindungen durch sie höher oxydirt werden.