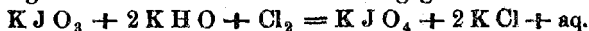


ausgedrückt wird. Hinsichtlich ihrer wahren Natur bin ich entschieden der Meinung, daß diese Körper aus Jodür und Superoxyd bestehen, also BaJ^2 , 2BaO^2 und BaJ^2 , BaO^2 , 2BaO^3 sind.

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:

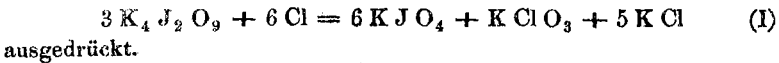


müßte 1 Mol. des Jodats gerade 1 Mol. des Perjodats, d. h. 100 Theile von jenem, 107 Theile von diesem liefern, und die Flüssigkeit müßte lediglich Chlorkalium enthalten. Dies Resultat läßt sich jedoch nicht erreichen; es bildet sich stets chlorsaures Kali und die Ausbeute an überjodsaurem Kali entsprach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

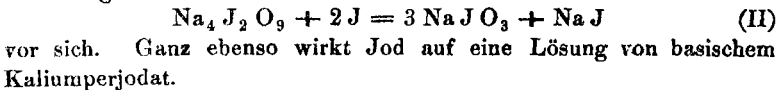
Bei wiederholten Versuchen, die ich selbst nach dieser Richtung anstellte, erhielt ich nie die theoretische Ausbeute, und namentlich bei der Bildung des fast unlöslichen basischen Natriumperjodats untereinander ganz bedeutend abweichende Resultate. Dies veranlaßte mich, die gegenseitige Wirkung der Körper, 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° 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.

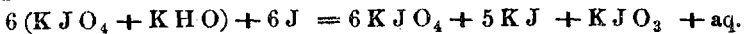
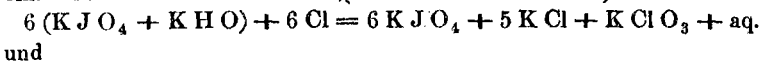
Wichtiger ist die Einwirkung von Chlor und Jod auf die basischen Perjodate. Wenn man basisches Natriumperjodat mit Wasser kocht und Chlor durch dieses leitet, so erhält man nach einiger Zeit eine Lösung, die neutrales Natriumperjodat, Chlornatrium und Natriumchlorat enthält. Dies ist der Grund, warum bei den Darstellungen des Natriumperjodats eine so verschiedene Ausbeute erhalten wurde. Man muß daher einen Ueberschuß an Chlor vermeiden oder wenn dieser vorhanden ist, aus dem Filtrat durch Zusatz von kaustischem Natron und Kochen der Lösung den Rest des Perjodats ausfällen. Die Wirkung von Chlor auf das leicht lösliche basische Kaliumperjodat ist ähnlich, es schlägt sich das schwerer lösliche neutrale Salz nieder, unter gleichzeitiger Bildung von Chlorkalium und Kaliumchlorat. Der Vorgang, den ich bei dem Kaliumsalze genauer verfolgt habe, wird durch die Formel



Scheinbar eine andere ist die Einwirkung von Jod auf die basischen Perjodate der Alkalien. Wenn man Wasser, in welchem sich basisches Perjodat und Jod befindet, kocht, so erhält man nach kurzer Zeit eine klare Lösung, die jetzt jedoch nur Natriumjodat und Jodnatrium enthält, und zwar geht die Reaction ganz glatt nach der Gleichung:



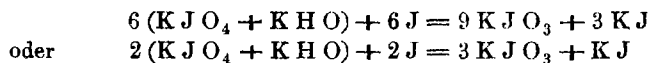
Schreibt man die Gleichungen I und II auf diese Weise, so scheint auf den ersten Augenblick kein Grund für jede einzelne dieser eigenthümlichen Reactionen ersichtlich, noch läßt sich eine Analogie in dem Verhalten von Chlor und Jod gegen die basischen Perjodate erkennen. Vollkommen klar wird aber das Verhältniß, wenn man den basischen Perjodaten die Formel $\text{R J O}_4 + \text{R H O}$ giebt. Alsdann wirkt das Chlor resp. Jod nur auf das Alkali in der bekannten Weise ein. Es bilden sich zunächst (z. B. beim Kaliumsalze):



Bei der Einwirkung von Chlor bleibt die Zersetzung in diesem Stadium stehen, bei der Zersetzung durch Jod ist dies nicht möglich, weil Jodkalium und Kaliumperjodat in Lösung nicht nebeneinander bestehen können, eine Thatsache, die zuerst H. Rose beobachtete. Wenn man die Lösungen von Kalium- oder Natriumperjodat und Jodkalium mischt, so scheidet sich Jod aus, und nach mehrtägigem Stehen ist, wenn man einen Ueberschuß von Jodkalium genommen hat, sämmtliches Perjodat in Jodat verwandelt. Die Thatsache, daß die Lösungen

von neutralen Perjodaten in der Kälte Ozon entwickeln, liefert die Erklärung für diese Reaction. Erwärmt man das Gemenge der Lösungen, so löst sich das etwa ausgeschiedene Jod mit der größten Leichtigkeit wieder auf und die Flüssigkeit entfärbt sich. Ebenso findet, wenn man die kochenden Lösungen von Kaliumperjodat und Jodkalium mischt, keine Jodausscheidung statt, indessen tritt eine glatte Zersetzung ein, die der Gleichung $3 \text{KJ O}_4 + \text{KJ} = 4 \text{KJ O}_3$ entspricht. Auch wenn man Jodkalium und Kaliumperjodat trocken zusammenreibt und schwach erwärmt, wirken sie aufeinander unter Feuererscheinung ein, wodurch die Thatsache erklärt wird, daß man durch Erhitzen der Jodate der Alkalien keine Perjodate erhält, da die gleichzeitig entstehenden Salze Jodkalium und Kaliumperjodat sofort auf einander einwirken würden.

Bei der Zersetzung des basischen Kaliumperjodats durch Jod müssen sich daher 6KJ O_4 und 2KJ zu 8KJ O_3 umsetzen und wir erhalten alsdann:



Bekanntlich erhält man bei der Darstellung des Natriumperjodats stets das basische Salz, bei der des Kaliumperjodats stets das neutrale. Als alleiniger Grund für dieses abweichende Verhalten, wird die verschiedenartige Löslichkeit der Perjodate der Alkalien angegeben. Es findet jedoch wohl eine umfassendere Erklärung in der Annahme, daß sich auch bei der Bildung des Kaliumperjodats zunächst das basische Salz bildet, das erst durch einen Ueberschuß von Chlor in der angegebenen Weise zerlegt wird. Mit der Prüfung resp. Bestätigung dieser Annahme, die eine ziemlich complicirte Bildungsgleichung des KJ O_4 erfordert, bin ich augenblicklich noch beschäftigt. Es wird durch sie die jedesmalige Bildung des Kaliumchlorats, sowie die in vielen Fällen, wenn man nicht einen Ueberschuß von freien Kali genommen hat, erzielte geringe Ausbeute an Perjodat erklärt und endlich die Aehnlichkeit zwischen den anscheinend verschiedenen Vorgängen bei der Bildung des basischen Natrium- und neutralen Kaliumperjodats demonstriert; es bilden sich in beiden Fällen zunächst die basischen Perjodate der Alkalien und erst bei längerer Einwirkung des Chlors die normalen, und zwar wird sich das letztere bei dem Kaliumsalze mit der größten Leichtigkeit bilden, während zur Ueberführung des basischen Natriumsalzes in neutrales wegen seiner Schwerlöslichkeit ein anhaltendes Durchleiten von Chlor und Kochhitze erforderlich ist.