

156. R. F. Weinland und O. Lauenstein: Ueber Fluoroxyjodate.

[Vorläufige Mittheilung aus dem Laboratorium für angewandte Chemie der Kgl. Universität München.]

Eingegangen am 2. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. C. Friedheim.)

Die Fähigkeit des Fluors, Sauerstoff in Salzen ganz oder theilweise vertreten zu können, zeigt sich bekanntlich ausser bei den Boraten und den Salzen der Säuren der vierten Gruppe der Elemente (mit Ausnahme der Carbonate) auch bei den Salzen der Säuren der Metalle oder Halbmetalle der fünften Gruppe (Vanadinsäure, Niobsäure, Tantalsäure, Arsensäure, Antimonsäure), sowie bei den Säuren der Metalle der sechsten Gruppe (Chromsäure, Molybdänsäure, Wolframsäure, Uransäure). Es erschien möglich, dass auch diejenigen Metalloide der sechsten und siebenten Gruppe, welche, indem sie die höheren Glieder darin bilden, in manchen ihrer Eigenschaften den Metallen sich nähern, nämlich Tellur und Jod, in den Salzen ihrer Säuren Sauerstoff durch Fluor ersetzen können, und es seien im Folgenden die Ergebnisse einer diesbezüglichen Untersuchung über die Jodate kurz mitgetheilt.

Ueber die Einwirkung von Fluorwasserstoffsäure auf Jodsäure und Jodate finden sich in der Literatur nur wenige Angaben. Nach G. Gore ¹⁾ greift wasserfreier Fluorwasserstoff bei -18° bis -29° Kaliumjodat nur in schwachem Grade ohne Abscheidung von Jod an; weiter scheint Gore die Reaction nicht verfolgt zu haben. Ueber das Verhalten der Jodsäure gegen Fluorwasserstoffsäure hat A. Ditte einige Mittheilungen gemacht, worüber wir weiter unten berichten werden. Schliesslich ist zu erwähnen, dass Gore ²⁾ Jodpentafluorid durch Einwirkung von Jod auf Silberfluorid als farblose, von Wasser unter Bildung von Jodsäure und Fluorwasserstoff zersetzt werdende Flüssigkeit erhalten hat; dies ist auch bis jetzt die einzige mit Sicherheit bekannte Verbindung des Fluors mit einem Halogen.

Wir fanden, dass in Jodaten der Alkalimetalle und des Ammoniums durch Einwirkung einer etwa vierzigprocentigen Fluorwasserstoffsäure ein Atom Sauerstoff durch Fluor ersetzt wird. Die hierbei entstehenden Bifluorxyjodate zeigen gutes Krystallisationsvermögen. Zu ihrer Darstellung lässt man eine Lösung des betreffenden normalen Jodats in Fluorwasserstoffsäure der oben angegebenen Concentration bei mässiger Wärme verdunsten, wobei sich das Fluoroxyjodat ausscheidet. (Die Lösung der Jodate in der Fluorwasserstoffsäure geht ohne alle äussere Veränderung vor sich.) Die Krystalle werden

¹⁾ Journ. Chem. Soc. **22**, 394 (1869). ²⁾ Chem. News **24**, 291 (1871).

mit etwas verdünnter Fluorwasserstoffsäure abgewaschen und nach dem Pressen zwischen Filtrirpapier im Vacuum über Stangenkali getrocknet.

Kaliumdifluoroxyjodat, $\text{JO}_2\text{Fl}_2\text{K}$.

Das Salz bildet farblose, harte, tafelförmige Krystalle von bis 1 cm Durchmesser mit theilweise abgestumpften Kanten und Ecken. Sie treten meist einzeln auf, zuweilen bilden sie fächerförmige Aggregate. In trockenem Zustande ist das Salz ziemlich beständig und greift Glas kaum an. An der Luft werden die glasglänzenden Krystalle trübe in Folge der durch den Wassergehalt derselben bewirkten Bildung von Jodat und Fluorwasserstoff. Beim Erhitzen im einerseits offenen Röhrchen schmilzt das Salz zu einer zuerst farblosen, sich aber rasch unter Zersetzung gelb färbenden Flüssigkeit; erhitzt man weiter, so verflüchtigen sich Jod und Sauerstoff und ausserdem ein feuchtes Lackmuspapier röthendes Gas, vermuthlich Fluorwasserstoff, welcher seine Entstehung der Luftfeuchtigkeit verdankt; der Rückstand besteht aus Kaliumfluorid, dem wenig Kaliumjodid beigemischt ist. Das Fluorjodat löst sich schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser unter Zersetzung zu einer stark fluorwasserstoffsäuren Flüssigkeit. Concentrirt man die Lösung, so scheiden sich immer jodsäurereichere, fluorhaltige Salze und schliesslich reine Jodsäure aus; ob diese Salze fluorärmere Jodate oder Gemenge von Jodsäure bezw. Jodaten mit Kaliumfluorid sind, konnten wir bis jetzt nicht entscheiden. Die verdünnte, wässrige Lösung giebt mit Calciumchlorid einen Niederschlag von Calciumfluorid. Beim Erwärmen des Salzes mit Schwefelsäure verflüchtigt sich Fluorwasserstoff. Das Fluorjodat lässt sich aus Fluorwasserstoffsäure unzersetzt umkrystallisiren.

Analyse: Ber. für $\text{JO}_2\text{Fl}_2\text{K}$.

Procente: J 53.76, Fl 16.09, K 16.59.

Gef. » » 53.93, » 15.23, » 16.87.

Kaliumbijodat wird durch Fluorwasserstoffsäure nicht als solches fluorirt, sondern in normales Jodat und Jodsäure gespalten, von denen das erstere dann in obiges Bifluoroxyjodat verwandelt wird, welches sich ausscheidet, während die Jodsäure in Lösung bleibt (ber. für $\text{JO}_2\text{Fl}_2\text{K}$: Procente J 53.76; gef. 53.42).

Auch aus einer Lösung von Jodsäure (1 Mol.) in Fluorwasserstoffsäure, der Kaliumfluorid (1 Mol.) zugesetzt worden war, erhielten wir Kaliumdifluoroxyjodat.

Analyse: Ber. für $\text{JO}_2\text{Fl}_2\text{K}$.

Procente: J 53.76, Fl 16.09, K 16.59.

Gef. » » 53.79, » 15.18, » 16.48.

Da einige Jodate mit Alkalihalogeniden Doppelsalze bilden, untersuchten wir, ob Kaliumdifluoroxyjodat hiezu befähigt sei, erhielten aber aus Lösungen von 1 Mol. des Fluorjodates und 1, bezw. 2 Mol.

Kaliumfluorid in Fluorwasserstoffsäure immer nur das Kaliumdifluor-oxyjodat zurück (ber. für $\text{JO}_2\text{Fl}_2\text{K}$: Procente J 53.76; gef. 53.88, 54.20).

Ammoniumdifluoroxyjodat, $\text{JO}_2\text{Fl}_2\text{NH}_4$.

Besitzt dieselbe Form, wie das Kaliumsalz und verhält sich auch im Uebrigen (ausgenommen beim Erhitzen) wie dieses.

Analyse: Ber. für $\text{JO}_2\text{Fl}_2\text{NH}_4$.

Procente: J 59.03, Fl 17.67, NH_4 8.41.

Gef. » » 58.99, » 17.05, » 8.35.

Natriumdifluoroxyjodat, $\text{JO}_2\text{Fl}_2\text{Na}$.

Lässt man bei der Darstellung dieses Salzes eine Lösung von Natriumjodat in Fluorwasserstoffsäure verdunsten, so scheidet sich zuerst saures fluorwasserstoffsäures Natrium und dann das Fluorjodat in dünnen, sechsseitigen, stets mit einander verwachsenen Täfelchen aus.

Analyse: Ber. für $\text{JO}_2\text{Fl}_2\text{Na}$.

Procente: J 57.69, Fl 17.27, Na 10.49.

Gef. » » 57.10, » 16.44, » 11.03.

Salze von Metallen mit schwerlöslichen Fluoriden liessen sich auf diese Art nicht darstellen; es scheiden sich bei der Einwirkung von Fluorwasserstoffsäure auf deren Jodate die betreffenden Fluoride aus, während die Jodsäure in Lösung geht (nachgewiesen beim Calcium-, Baryum- und Nickel-Jodat). Ebenso wenig gelang es, das schwerlösliche Silberjodat durch Behandeln mit Fluorwasserstoffsäure in ein Fluorjodat zu verwandeln; es zeigte sich nach mehrtägiger Einwirkung nicht verändert. Unsere Versuche in dieser Richtung sind noch nicht beendet.

Ueber die Einwirkung von Fluorwasserstoffsäure auf Jodsäure schreibt A. Ditte ¹⁾: »Jodsäure wird von Fluorwasserstoffsäure schon in der Kälte unter Abscheidung von Jod zersetzt; erwärmt man zum Sieden, so verflüchtigt sich das Jod und bei genügendem Ueberschuss von Fluorwasserstoffsäure verschwindet alle Jodsäure; ist dies nicht der Fall, so scheidet sich ein Theil der Jodsäure unverändert wieder aus²⁾.« Nach unsern Beobachtungen löst sich die Jodsäure in Fluorwasserstoffsäure (von etwa 40 Procent) leicht auf, und es findet auch beim Erwärmen keine Zersetzung statt. Verdunstet man die Lösung bis zur Syrupdicke, so scheidet sich die Jodsäure allmählich warzenförmig und frei von Fluor wieder aus. Die Jodausscheidung, welche Ditte beobachtete, wird wohl einer reducirenden Verunreinigung der

¹⁾ Ann. Chim. Phys. [4] 21, 37, 1870.

²⁾ Ditte fügte noch hinzu, dass er später noch weiter hierüber berichten werde; wir konnten aber in seiner zweiten Abhandlung über Jodate (Ann. Chim. Phys. [6] 21, 145, 1890) nichts darüber finden.

Fluorwasserstoffsäure zuzuschreiben sein; andernfalls hätte eine starke Sauerstoffentwicklung stattfinden müssen, von der aber Ditte nichts schreibt.

Die Vermuthung, dass auch in den Perjodaten Sauerstoff durch Fluor ersetzbar sein werde, hat sich bis jetzt nicht bestätigt; Kaliumperjodat (JO_4K) krystallisirte aus einer Lösung in Fluorwasserstoffsäure unverändert wieder aus. Auch Kaliumpermanganat scheidet sich aus einer Lösung in Fluorwasserstoffsäure unverändert wieder aus. Ebenso verhielten sich, wie zu erwarten, Kaliumchlorat und Kaliumbromat; das letztere zerfällt beim Erwärmen seiner Lösung in Fluorwasserstoffsäure theilweise in Brom und Sauerstoff.

Die Versuche mit den Telluraten haben noch kein bestimmtes Ergebniss geliefert; wir sind noch damit beschäftigt.

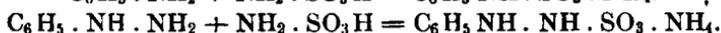
München, den 31. März 1897.

157. C. Paa1 und Leop. Lowitsch: Ueber Benzylsulfamin-säure und Derivate der Benzylsulfnitrosaminsäure.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 12. April.)

In zwei vor einiger Zeit erschienenen Mittheilungen wurde von dem Einen von uns in Gemeinschaft mit F. Kretschmer¹⁾ und H. Jänicke²⁾ gezeigt, dass primäre aromatische Amine und Hydrazine beim Erhitzen mit Amidosulfonsäure in die Ammonsalze von Sulfamin- bzw. Hydrazidosulfon-Säuren übergehen:



Bei Anwendung eines aliphatischen Amins und zwar des *i*-Amylamins nahm die Reaction insofern einen etwas anderen Verlauf, als hierbei nicht das Ammonsalz der betreffenden Sulfaminsäure, sondern in Folge von Massenwirkung des im Ueberschuss vorhandenen Amins *i*-amylsulfaminsaures *i*-Amylamin, $\text{C}_8\text{H}_{11} \cdot \text{NH} \cdot \text{SO}_3\text{H} \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{C}_8\text{H}_{11}$, entstanden war (loc. cit.)

Um auch das Verhalten eines fettaromatischen Amins gegen Amidosulfonsäure kennen zu lernen, haben wir das Benzylamin in den Kreis der Untersuchung gezogen.

Wird dieses im Ueberschuss mit Amidosulfonsäure zum Sieden erhitzt, so bildet sich fast nur amidosulfonsaures Benzylamin, $\text{NH}_2 \cdot \text{SO}_3\text{H} \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Die Umlagerung in das Sulfamin-

¹⁾ Diese Berichte 27, 1241.

²⁾ Diese Berichte 28, 3160.