

Da er sich unter der Mutterlauge und auch beim Aufbewahren an der Luft bald verändert, muß man ihn sofort absaugen und in den Exsiccator bringen. In den organischen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Ligroin, ist die Substanz sehr leicht löslich. Man reinigt sie durch Lösen in Benzol und Ausfällen mit Petroläther. Die so erhaltenen, gelblich-weißen, kleinen Prismen schmelzen bei 84–85° unter Zersetzung.

0.154 g Sbst.: 0.124 g CO<sub>2</sub>, 0.028 g H<sub>2</sub>O. — 0.1440 g Sbst.: 24.0 ccm N (18.5°, 736 mm). — 0.5460 g Sbst.: 0.4554 g AgBr.

C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>Br. Ber. C 21.6, H 1.8, N 18.9, Br 36.0.

Gef. » 21.9, » 2.0, » 18.9, » 35.5.

Die Abspaltung von Stickoxyd und Brom erfolgt am besten, wenn man das Bromnitro-Derivat in Xylol erhitzt. Die Flüssigkeit färbt sich dunkelrot, und es scheidet sich nach einiger Zeit eine rote, amorphe Substanz ab. Ob diese das gesuchte Ketopyrazolon ist, ließ sich nicht feststellen, da weder die Reinigung noch die Überführung in ein krystallisierendes Derivat gelang.

#### 468. H. Kappeler: Über die Jodoxyde J<sub>6</sub>O<sub>13</sub> und J<sub>10</sub>O<sub>19</sub> und über Jodinitrat.

(Eingegangen am 14. November 1911.)

In den Handbüchern der anorganischen Chemie<sup>1)</sup> werden heute noch zwei Jodoxyde pietätvoll aufgeführt, die von Millon<sup>2)</sup> und von Kämmerer<sup>3)</sup> beschrieben worden sind, und denen die unwahrscheinlichen Formeln J<sub>10</sub>O<sub>19</sub> (acide soushypoiodique von Millon) und J<sub>6</sub>O<sub>13</sub> (Jodtetroxyd-Jodpentoxyd von Kämmerer) zukommen sollen.

Das durch die Einwirkung von Ozon auf Jod erhaltene Jodoxyd J<sub>4</sub>O<sub>9</sub><sup>4)</sup> faßten Fr. Fichter und F. Rohner auf als Salz des dreiwertigen Jods, und zwar als dessen Jodat; seine Formel wäre somit aufzulösen zu J<sup>III</sup>(JO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, Jodi-jodat, und es stellt sich dem Jodi-acetat von P. Schützenberger<sup>5)</sup> an die Seite, dem es in seiner Zerfließ-

<sup>1)</sup> Gmelin-Kraut-Friedheim, Bd. I, 2, 344, 346 [1909]; M. K. Hoffmann, Lexikon der anorganischen Verbindungen, Bd. I, 72 [1910].

<sup>2)</sup> A. ch. [3] 12, 336, 345, 353 [1844]; J. pr. [1] 34, 316, 321, 337 [1845].

<sup>3)</sup> J. pr. [1] 83, 65, 72 [1861].

<sup>4)</sup> Fichter und Rohner, B. 42, 4093 [1909]; vergl. dazu auch M. Beger, Ch. Z. 33, 1232 [1909].

<sup>5)</sup> C. r. 52, 135 [1861]; 54, 1026 [1862].

lichkeit und in der großen Empfindlichkeit gegen Wasser durchaus gleich. Außer diesen beiden fast oder ganz farblosen, unbeständigen, zerfließlichen, neutralen Salzen des dreiwertigen Jods existieren aber noch eine Reihe gelber, basischer Salze von größerer Beständigkeit; hierher gehört das gelbe basische Jodi-sulfat, das schon Millon in unreinem Zustand erhalten hatte und das nach P. Chrétien<sup>1)</sup> die Zusammensetzung  $J_2O_3 \cdot SO_3$ ,  $\frac{1}{2}H_2O$  besitzt, sowie das ebenfalls von Millon<sup>2)</sup> beschriebene Oxyd  $J_2O_4$  (anhydride hypiodique). Wenn man diese beiden Verbindungen als basische Salze des dreiwertigen Jods auffaßt, so sind sie folgendermaßen zu formulieren:

basisches Jodi-sulfat,  $(JO)_2SO_3 + \frac{1}{2}H_2O$ , und

basisches Jodi-jodat,  $(JO)JO_3$ .

Die von Millon bew. Kämmerer ermittelten Formeln  $J_{10}O_{19}$  und  $J_6O_{13}$  sind auf Grund von Sauerstoffbestimmungen aufgestellt. Alle Salze des dreiwertigen Jods sind dadurch ausgezeichnet, daß sie mit Wasser (das basische Jodat erst beim Kochen) zerfallen unter Bildung von Jod und Jodsäure. Die Bestimmung des Verhältnisses von »Direktjod« zu »Jodatjod« ist aber sehr viel geeigneter, um den Oxydationsgrad einer Jod-Sauerstoffverbindung festzustellen, als die direkte Sauerstoffbestimmung, wie aus folgender Zusammenstellung hervorgeht:

Tabelle.

	J	O	Direktjod	Direktjod:Jodatjod
$J_2O_3$	84.10	15.90	33.64	1:1.5
$J_{10}O_{19}$	80.68	19.32	19.36	1:3.167
$J_2O_4$	79.86	20.14	15.97	1:4
$J_6O_{13}$	78.55	21.45	10.47	1:6.5

Ich habe nun die fraglichen Oxyde  $J_{10}O_{19}$  und  $J_6O_{13}$  nach den Angaben ihrer Entdecker von neuem dargestellt und nach der ange-deuteten Methode analysiert, und bin zum Schlusse gelangt, daß beide Körper mit dem basischen Jodi-jodat  $J_2O_4$  identisch sind, und daß somit die Oxyde  $J_{10}O_{19}$  und  $J_6O_{13}$  aus der Literatur zu streichen sind.

#### $J_{10}O_{19}$ nach Millon.

Millon erhielt diesen Körper nach einer ganz ähnlichen Methode, wie sie auch für die Darstellung von  $J_2O_4$  angewandt wird. Er zer-

<sup>1)</sup> C. r. 123, 814 [1896].

<sup>2)</sup> A. ch. [3] 12, 336 [1844].

setzte Jodsäure durch Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure bis zur reichlichen Entwicklung von Sauerstoff und Joddämpfen, gewann durch Abkühlung dunkelgelbe Krusten eines Sulfats, ließ dieses auf porösem Ton an feuchter Luft sich zersetzen, wusch den Rückstand mit Wasser und Alkohol und erhielt so ein ockergelbes Pulver von der vermeintlichen Zusammensetzung  $J_{10}O_{19}$ .

Versuch 1: 15 g Jodsäure werden in einem großen Platintiegel in 150 g konzentrierter Schwefelsäure 10—15 Minuten lang bis zur reichlichen Sauerstoffentwicklung gekocht; man erhält daraus 13 g gelbes Sulfat und nach dem Zersetzen in feuchter Luft und gründlichen Waschen mit Wasser und Alkohol 1.5 g eines gelben Pulvers.

Analyse<sup>1)</sup>: Direktjod 0.1172 g, Jodatjod 0.4643 g.

$J_2O_4$ . Verhältnis Direktjod:Jodatjod. Ber. 1:4. Gef. 1:3.98.

Versuch 2: Das fragliche Oxyd  $J_{10}O_{19}$  enthält weniger Sauerstoff als  $J_2O_4$ , es ist also am wahrscheinlichsten dann zu bekommen, wenn die Zersetzung der Jodsäure möglichst weit getrieben wird. Darum wurden 15 g Jodsäure bis zur Joddampf-Entwicklung 20—30 Minuten lang mit Schwefelsäure gekocht und das auskristallisierte gelbe Sulfat (11 g) in der oben beschriebenen Art zersetzt: es lieferte 1.2 g eines gelben Pulvers<sup>2)</sup>.

0.8294 g Sbst.: 0.1278 g Direktjodid, 0.5243 g Jodatjod.

$J_2O_4$ . Verhältnis Direktjod:Jodatjod. Ber. 1:4. Gef. 1:4.10.

$J_{10}O_{19}$ . Verhältnis Direktjod:Jodatjod. Ber. 1:3.167.

Millon glaubte irrthümlicherweise, es gäbe verschiedene gelbe Sulfate, denen die verschiedenen Oxyde  $J_2O_4$  und  $J_{10}O_{19}$  zugrunde liegen sollten. Aber er hatte offenbar  $J_2O_5$ -haltige Gemische in Händen, und es existiert nur ein gelbes basisches Jodi-sulfat von der Zusammensetzung  $(JO)_2SO_4$ ,  $\frac{1}{2}H_2O$ <sup>3)</sup>, also dem Oxyd  $J_2O_5$  entsprechend. So ist es durchaus natürlich, daß durch dessen Zersetzung auch nur eine Verbindung  $J_2O_4$  erhalten werden kann.

#### $J_6O_{13}$ nach Kämmerer.

Kämmerer hat durch Einwirkung von trockenem Schwefeldioxyd bei 100° auf Jodpentoxyd und nachheriges langsames Zersetzen der entstehenden hellgelben Verbindung in feuchter Luft ein braungelbes Oxyd von der Zusammensetzung  $J_6O_{13}$  erhalten.

Um die Ausbeute zu verbessern, habe ich die Vorschrift wie folgt abgeändert:

<sup>1)</sup> Bezügl. der Analysenmethode vergl. Fr. Fichter und Rohner, B. 42, 4095 [1909].

<sup>2)</sup> Ähnliche Versuche mit genau demselben Ergebnis sind von Fr. Rohner, Diss., Basel 1910, 33—37 durchgeführt worden.

<sup>3)</sup> Vergl. P. Chrétien.

In 30 g trockne Jodsäure wird unter beständigem Rühren bei 140° (Innentemperatur) 1—2 Stunden lang ein trockner Schwefeldioxyd-Strom eingeleitet. Hat die zu Beginn der Reaktion einsetzende Joddampf-Entwicklung etwas nachgelassen, so färbt sich die Masse allmählich vollständig gelb, vermutlich unter Bildung eines Jodi-sulfits oder -sulfats. Jetzt wird die Substanz der Einwirkung feuchter Luft überlassen und dann mit Wasser und Alkohol genügend gewaschen. Die Ausbeute beträgt 1 g eines gelben Pulvers.

0.6784 g Stbst.: 0.1042 g Direktjod, 0.4410 g Jodatjod.

$J_2O_4$ . Verhältnis Direktjod: Jodatjod. Ber. 1:4. Gef. 1:4.23.

$J_6O_{13}$ . » » : » » 1:6.5.

Demnach ist also auch dieses vermeintliche sauerstoffreichere Jodoxyd nichts anderes als basisches Jodi-jodat  $J_2O_4$ . Die Angaben von Kämmerer sind übrigens auch schon von Ditte<sup>1)</sup> in Zweifel gezogen worden, aber ohne daß es letzterem gelungen wäre, die Reaktion aufzuklären.

#### Die Oxydation von Jod mit Salpetersäure.

Millon<sup>2)</sup> hat durch Oxydation von fein gepulvertem Jod mit Salpetersäure von bestimmter Konzentration ein voluminöses gelbes Pulver erhalten, das bei der Zersetzung in feuchter Luft auf porösem Ton ganz genau wie die gelben Sulfate schließlich in geringer Ausbeute  $J_2O_4$  lieferte. Berzelius<sup>3)</sup> faßte das erst entstehende voluminöse gelbe Produkt als »salpetersaures Jodoxyd« auf, während Kämmerer<sup>4)</sup> in ihm eine »Nitro-jodsäure« vermutete<sup>5)</sup>.

In der Tat konnte ich beweisen, daß das primäre Produkt der Einwirkung von Salpetersäure auf Jod ein Jodi-nitrat ist.

Man erhält das gelbe Jodinitrat nur bei Anwendung von sehr konzentrierter Salpetersäure ( $d = 1.52$ ); gewöhnliche konzentrierte Säure (1.4) greift in der Kälte Jod nicht an, und Salpetersäure von der Dichte 1.48 oxydiert es zu Jodsäure.

Möglichst feingepulvertes Jod wird in einem Kolben mit der 10—20-fachen Menge käuflicher Salpetersäure von der Dichte 1.52 übergossen und geschüttelt. Nach kurzer Zeit trübt sich die Flüssigkeit, und es setzt sich ein voluminöses gelbes Pulver ab. Dies wird im Gooch-Tiegel abgesaugt, rasch auf einem Tonteller ausgebreitet

<sup>1)</sup> C. r. 70, 621 [1870].

<sup>2)</sup> A. ch. [3] 12, 336 [1844].

<sup>3)</sup> Berzelius Jahresbericht 25, 74 [1844]. <sup>4)</sup> J. pr. [1] 83, 65 [1861].

<sup>5)</sup> Diese letztere, durch keinerlei Analysen belegte Anschauung ist in die Literatur übergegangen, vergl. Gmelin-Kraut-Friedheim, Bd. I, 2, 385 [1909].

und nach ca. 10 Minuten, da bei längerem Verweilen unter der Einwirkung des Lichtes und der Feuchtigkeit Zersetzung eintritt, sofort zur Analyse geschritten: ein Abwägen des Körpers ist unmöglich, aber auch unnötig, da es sich nur um die Bestimmung der Oxydationsstufe des Jods durch Ermittlung des Verhältnisses Direktjod: Jodatjod handelt. Die Zersetzung mit Wasser tritt momentan ein.

I. Direktjod 0.1459 g, Jodatjod 0.2073 g. — II. Direktjod 0.1146 g Jodatjod 0.1687 g.

$J_2O_3$ . Verhältnis Direktjod : Jodatjod. Ber. 1 : 1.5. Gef. I. 1 : 1.42, II. 1 : 1.47.

Es handelt sich also um ein Jodinitrat; ob das neutrale Salz  $J(NO_3)_3$  oder ein basisches etwa  $JO(NO_3)$  vorliegt, kann die Analyse ohne Bestimmung der Salpetersäure nicht entscheiden, und letztere durchzuführen ist nicht möglich, da man wegen der Empfindlichkeit des Körpers die anhaftende Salpetersäure nicht ganz entfernen darf. Die gelbe Farbe des Salzes und die große Ähnlichkeit mit dem Sulfat  $(JO)_2SO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$  legen die Wahrscheinlichkeit nahe, daß das basische Jodinitrat  $JO(NO_3)$  vorliegt<sup>1)</sup>. Allerdings wäre dieses basische Salz dann sehr viel empfindlicher gegen die Einwirkung von Wasser als das basische Sulfat oder gar das basische Jodat; denn schon Salpetersäure von der Dichte 1.4 bewirkt die Zersetzung unter Freiwerden von Jod und Jodsäure, die mit kaltem Wasser noch rascher eintritt. Die Frage kann erst durch neue Versuche völlig geklärt werden.

Millon hat aus dem gelben Jodinitrat durch Zersetzung an feuchter Luft auf einer porösen Tonunterlage basisches Jodijodat erhalten. Ich habe den Versuch mit dem nach obiger Vorschrift dargestellten Jodinitrat wiederholt. Die Ausbeute an  $J_2O_4$  ist aber auch bei diesem Verfahren sehr bescheiden; sie betrug 1—2 g aus 20 g Jod. Das erhaltene basische Jodijodat besaß die richtige Zusammensetzung.

Direktjod: 0.1015 g, Jodatjod: 0.5086 g.

$J_2O_4$ . Verhältnis Direktjod : Jodatjod. Ber. 1 : 4. Gef. 1 : 4.07.

Das basische Jodi-jodat,  $J_2O_4$ , auf welchem Wege es auch dargestellt wird, hat stets dieselben Eigenschaften. In frischem Zustand sind die Präparate schön gelb; aber schon nach ein bis zwei Tagen färben sie sich selbst unter Luftabschluß dunkler bräunlich-gelb, wobei im Exsiccator deutlich Joddämpfe wahrgenommen werden. Selbstverständlich findet man dann zuviel Jodatjod; so erklärt sich

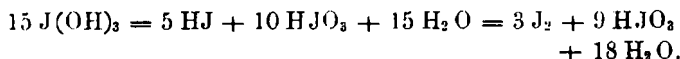
<sup>1)</sup> Nach Willgerodt und Howels, B. 33, 843 [1900] entstehen aus 4-Jodoso-1.3-xylol und Schwefelsäure resp. Salpetersäure auch die basischen Salze, also basisches Jodosoxylolsulfat  $(CH_3)_2C_6H_3 \cdot J(OH)(\frac{1}{2}SO_4)$  und basisches Nitrat,  $(CH_3)_2C_6H_3 \cdot J(OH)(NO_3)$ .

vielleicht Kämmerers Formel  $J_6O_{12}$ . Die Lichtbeständigkeit, die Millon dem Körper zuschreibt, ist in Wirklichkeit nicht sehr groß. Kaltes Wasser greift wenig an, aber im warmen Wasser beginnt die Zersetzung sofort.

#### Theoretisches.

Wenn bei der Oxydation von Jod oder bei der Reduktion von Jodsäure das Wasser möglichst ausgeschlossen wird, so hält die Reaktion an, sobald die Stufe  $J_2O_3$  erreicht ist, und es entstehen Salze des dreiwertigen Jods, wie  $J(JO_3)_3$ , bei der Oxydation von Jod mit Ozon, Jodinitrat bei der Oxydation von Jod mit Salpetersäure,  $(JO)_2SO_4$ ,  $\frac{1}{2} H_2O$  bei der Reduktion von Jodsäure durch Erhitzen in Gegenwart konzentrierter Schwefelsäure und ein ähnliches Sulfat oder Sulfit bei der Reduktion von Jodsäure mit Schwefeldioxyd.

Läßt man Jodsalze, die eine flüchtige oder eine zerfließliche Säure enthalten, auf dem Tonteller in feuchter Luft liegen, so tritt eine langsame Zersetzung ein. Die Salze hydrolysieren sich und verlieren einen Teil der Säure; das zurückbleibende Oxyd  $J_2O_3$  resp. das Hydroxyd  $J(OH)_3$  aber zerfällt in Jodwasserstoff und Jodsäure bzw. in Jod und Jodsäure:



Diese Zersetzung vollzieht sich an dem Sulfat, dem Nitrat und an dem Produkt der Reduktion von Jodsäure mit Schwefeldioxyd so langsam, daß die entstehende Jodsäure Gelegenheit findet, mit einem Teil des noch unzersetzten Salzes unter Bildung des unlöslichen basischen Jodijodats zu reagieren, etwa nach



während das freiwerdende Jod sich verflüchtigt.

Beim Schützenbergerschen Jodiacetat und bei dem mit Ozon erhaltenen neutralen Jodijodat  $J_4O_9$  tritt die Zersetzung mit Wasser viel zu rasch ein, so daß das gelbe, basische Jodijodat sich nicht bildet. Aber auch bei dem langsamer reagierenden, basischen Jodisulfat und beim Jodinitrat ist die Zersetzungsreaktion weit davon entfernt, quantitativ zu verlaufen, wodurch die bescheidenen Ausbeuten an basischem Jodijodat sich erklären.

Meinem verehrten Lehrer, Hrn. Prof. Fr. Fichter, sei für die Anregung zu der Arbeit und für die Unterstützung derselben mein bester Dank ausgesprochen.

Basel, Anorgan. Abteilung der Chem. Anstalt.