

### 84. Über das Jodisulfat von A. Chrétien

von Fr. Fichter und Alfred Dinger.

(26. III. 36.)

*Rama K. Bahl* und *James Partington*<sup>1)</sup> kamen bei einer Untersuchung über die niederen Oxyde des Jods und deren Sulfate zu der Überzeugung, dass dem von *A. Chrétien*<sup>2)</sup> entdeckten basischen Jodisulfat nicht die Formel  $J_2O_3 \cdot SO_3 \cdot \frac{1}{2} H_2O$  ( $= (JO)_2SO_4 + \frac{1}{2} H_2O$ ) sondern die um eine halbe Molekel Wasser reichere Formel  $J_2O_3 \cdot H_2SO_4$  (oder  $J_2O_3 \cdot SO_3 \cdot H_2O$  bzw.  $(JO)_2SO_4 + H_2O$ ) zukomme. Von grösstem Interesse ist bei derartigen Jodverbindungen die Tatsache, dass in ihnen das Jod als dreiwertiges Kation auftritt; davon ist in der angeführten Abhandlung kein Wort zu finden. Gegenüber dieser besonderen Rolle des Jods spielt die Frage des Wassergehaltes unseres Erachtens nur eine untergeordnete Rolle. Es scheint uns aber, dass die Analysen von *Bahl* und *Partington* nicht geeignet sind, die Formel von *A. Chrétien* zu erschüttern. Wir stellen hier die für die beiden strittigen Formeln I und II berechneten Werte mit den Analysen von *Bahl* und *Partington* und mit unseren eigenen Analysen III und IV zusammen.

	I		II		Bahl und Partington			III	IV
	$J_2O_3 \cdot SO_3 \cdot \frac{1}{2} H_2O$	Diff.	$J_2O_3 \cdot SO_3 \cdot H_2O$	A.	Diff. geg. II	B.	Diff. geg. II		
Gesamtjod . . .	64,94	-1,47	63,47	62,74	-0,77	62,04	-1,43	64,87	64,98%
Jodatsauerstoff .	12,28	-0,28	12,00	12,30	+0,30	12,33	+0,33	12,28	12,29%
SO <sub>3</sub> . . . . .	20,48	-0,46	20,02	20,33	+0,31	21,84	+1,83	20,61	20,77%
H <sub>2</sub> O . . . . .	2,30	+2,21	4,51	4,63	+0,12	3,78	-0,73	2,24	1,96%
Verhältnis freies J: Jodatjod . . .	1:1,5		1:1,5	1:1,64		1:1,65		1:1,505	1:1,501

Aus dieser Tabelle ist zweierlei ersichtlich:

1. Die Differenz zwischen I und II ist gering, und für die drei direkt bestimmbaren Werte (das Wasser ist bei der Analyse nur aus der Differenz berechnet) gleich oder kleiner als der Unterschied zwischen B und II.
2. Für die Beurteilung der Reinheit der Salze kommt vor allem in Betracht das Verhältnis von freiem Jod<sup>3)</sup> zu Jodatjod; dieses

<sup>1)</sup> Soc. 1935, 1258.

<sup>2)</sup> C.r. 123, 814 (1896).

<sup>3)</sup> D. h. nach der Gleichung  $5 J_2O_3 \cdot SO_3 + 8 H_2O = 2 J_2 + 6 HJO_3 + 5 H_2SO_4$  frei werdendes Jod.

ist 1:1,5. Jede Spur Feuchtigkeit zersetzt das höchst empfindliche Jodisulfat und erhöht dadurch den Jodatgehalt, während der Jodgehalt durch Verflüchtigung zurückgeht.

Die Präparate von *Bahl* und *Partington* waren, wie aus den Verhältniszahlen ersichtlich, bereits etwas angegriffen, und können darum kaum zur Entscheidung der Formel herangezogen werden.

Wir sind ferner der Ansicht, dass die Existenz eines Sulfates  $J_2O_4 \cdot H_2SO_4$ , das vierwertiges Jod als Kation voraussetzt und das nach *Bahl* und *Partington* mit Jodisulfat zusammen krystallisiert, bis jetzt nicht streng bewiesen ist. Präparate, die dieser Formel entsprechen, sind vermutlich einfach teilweise durch Feuchtigkeit zersetztes Jodisulfat.

### Experimentelles.

Wir hatten schon mehrfach Gelegenheit, im Zusammenhang mit der Darstellung anderer Jodisalze<sup>1)</sup> das basische Jodisulfat von *A. Chrétien* zu untersuchen. Wir geben hier eine Vorschrift zur Gewinnung reiner Präparate sowie die Einzelheiten der neuen Analysen III und IV.

2,8 g Jodsäure werden in 14 g konz. Schwefelsäure ( $d = 1,84$ ) in der Wärme gelöst und 2 g Jod zugegeben, worauf man noch 3—4 Minuten erhitzt bis zur lebhaften Entwicklung von Joddämpfen. Die Lösung kommt dann in ein Krystallisierschälchen in einen mit frischer Schwefelsäure beschickten Exsikkator. Nach 1—2 Tagen bilden sich gelbe, zu Krusten verwachsene Krystalle, die auf Tontellerstückchen im Schwefelsäure-exsikkator 1—1½ Stunden lang getrocknet und dann unverzüglich analysiert werden. Je länger das Salz stehen bleibt, desto mehr wird seine Reinheit gefährdet.

IIIa. 0,4914 g Subst. verbrauchten nach Zersetzung mit Wasser und Abdestillieren des freien Jods im Kohlendioxidstrom  $9,85 \text{ cm}^3$  0,1-n.  $Na_2S_2O_3$  (Titer 1,0177), entsprechend 0,1272 g Jcd, und nach Zusatz von Kaliumjodid und Schwefelsäure  $88,98 \text{ cm}^3$  0,1-n.  $Na_2S_2O_3$  (derselbe Titer), entsprechend 0,1915 g Jodatjod; daraus berechnet sich der Sauerstoffgehalt zu 0,0604 g.

IIIb. 0,9702 g Subst. gaben 0,5831 g  $BaSO_4$  entsprechend 0,1999 g  $SO_3$ .

IVa. 0,5120 g Subst. verbrauchten für freies Jod  $10,30 \text{ cm}^3$  0,1-n.  $Na_2S_2O_3$  (Titer 1,0177), entsprechend 0,1330 g Jod, und für Jodatjod  $92,75 \text{ cm}^3$  0,1-n.  $Na_2S_2O_3$  (derselbe Titer), entsprechend 0,1997 Jodatjod; daraus berechnet sich 0,0629 g O.

IVb. 0,8159 g Subst. gaben 0,4941 g  $BaSO_4$  entsprechend 0,1695 g  $SO_3$ .

Basel, Anstalt für Anorganische Chemie, März 1936.

<sup>1)</sup> *Fichter* und *A. Rohner*, B. **42**, 4092 (1909); *Fichter* und *H. Kappeler*, Z. anorg. Ch. **91**, 134 (1915); *H. Kappeler*, B. **44**, 3496 (1911).