



Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie

Qualitative Analyse

Treadwell, Frederick P.

Leipzig [u.a.], 1948

Jodsäure

[urn:nbn:de:hbz:466:1-94840](https://nbn-resolving.de/urn:nbn:de:hbz:466:1-94840)

Die Dissoziationskonstanten berechnen sich aus der Neutralisationskurve zu:

$$K_1 \geq 10^{-2.2}, K_2 = 10^{-2.81}, K_3 = 10^{-7.27}, K_4 = 10^{-10.03}$$

Charakteristisch ist die Schwerlöslichkeit und die geringe Säureempfindlichkeit der Salze der Unterphosphorsäure mit vierwertigen Kationen.

Reaktionen auf nassem Wege.

1. Silbernitrat fällt rein weißes $\text{Ag}_1\text{P}_2\text{O}_6$ (Unterschied von Orthophosphorsäure), das in der Hitze rasch, in der Kälte beim Stehen bräunlich wird, ohne daß dabei das Silber reduziert wird (Unterschied von phosphoriger und unterphosphoriger Säure). Der Niederschlag ist in Essigsäure unlöslich, in verdünnter Salpetersäure schwer löslich.

2. Bariumchlorid fällt weißes Salz, unlöslich in Essigsäure (Unterschied von Phosphorsäure), löslich in Mineralsäuren.

3. Titanisulfat fällt weißes Salz, schwer löslich in konzentrierten Mineralsäuren.

4. Titanosulfat fällt violettes Salz, löslich in Säuren.

5. Uranylacetat fällt gelbes Salz, löslich in verdünnten Säuren.

6. Uranosulfat fällt weißes Salz, unlöslich in verdünnten Säuren, löslich in starken Säuren.

7. Thornitrat fällt weißes Salz, auch in ganz konz. Säuren schwer löslich.

Die Reaktionen 2, 4, 5 und 6 fallen in $\frac{1}{100}$ n-Lösung noch positiv aus, nicht aber in $\frac{1}{1000}$ n-Lösung.

Die Reaktionen 1, 3 und 7 erhält man noch in $\frac{1}{1000}$ n-Lösung.

8. Oxydation. Brom und Kaliumpermanganat werden erst in der Hitze langsam entfärbt.

9. Eiweißlösung wird nicht koaguliert (Unterschied von Metaphosphorsäure).

Reaktionen auf trockenem Wege.

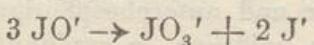
Die neutralen wasserfreien Salze geben beim Glühen unter Luftabschluß Pyrophosphat und Metallphosphid. Die wasserhaltigen Salze entwickeln Phosphorwasserstoff und Wasserstoff.

Jodsäure HJO_3 .

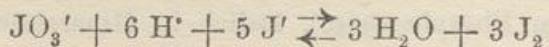
Vorkommen. Im Chilisalpeter und in geringer Menge im Meerwasser als Natriumjodat. Die beim Raffinieren des rohen Chilisalpeters verbleibende Mutterlauge enthält bis zu 25% Natriumjodat.

Bildung. Die freie Säure entsteht durch Oxydation von Jod mit den stärksten Oxydationsmitteln, z. B. durch Erhitzen mit rauchender Salpetersäure. Die Säure bildet wenig beständige, rhombische Kristalle, die bei 160°C Wasser abgeben und in das beständiger Anhydrid J_2O_5 übergehen, das ein weißes Pulver darstellt. In wässriger Lösung ist Jodsäure eine starke Säure, die leicht saure Salze, wie z. B. das KJO_3 , HJO_3 liefert, was darauf hindeutet, daß die Säure Doppelmoleküle $H_2J_2O_6$ bildet.

Viel leichter als in saurer Lösung werden Jodide in alkalischer und neutraler Lösung zu Jodate oxydiert. Charakteristisch ist die Unbeständigkeit der Hypojodite, die schon in der Kälte rasch in Jodat und Jodid zerfallen nach:



Mit Jodion erfolgt in saurer Lösung Jodausscheidung nach der umkehrbaren Reaktion



Werden durch Zusatz von Alkali die Wasserstoffionen entfernt, so verläuft die Reaktion von rechts nach links.

Löslichkeitsverhältnisse. Die Jodate der Alkalien sind löslich in Wasser, die übrigen Jodate sind darin schwer bis unlöslich.

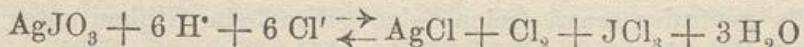
Löslichkeit von einigen Jodate in je 100 g Wasser von 20°C:

$Mg(JO_3)_2 \cdot 4$ aq	7.7	g	$AgJO_3$	0.0039 g
$Ca(JO_3)_2 \cdot 6$ aq	0.28	g	$TlJO_3$	0.0578 g
$Sr(JO_3)_2$	—		$Pb(JO_3)_2$	0.0018 g
$Ba(JO_3)_2$	0.022 g		$La(JO_3)_3$	0.168 g (bei 25°C)

Reaktionen auf nassem Wege.

1. Schwefelsäure, weder verdünnte noch konzentrierte, wirkt bei Abwesenheit von Reduktionsmitteln zersetzend auf Jodsäure ein.

2. Silbernitrat fällt weißes, käsiges Silberjodat, schwer löslich in verdünnter Salpetersäure, leicht löslich in Ammoniak. Durch Erhitzen des Silberjodats mit Salzsäure wird Chlor und Chlorjod entwickelt, während das Silber als Silberchlorid zurückbleibt:



3. Bariumchlorid fällt weißes Bariumjodat.

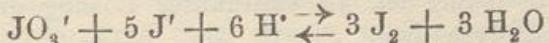
4. Bleiacetat fällt weißes Bleijodat.

5. Thoriumnitrat fällt weißes kristallinisches Thoriumjodat, fast unlöslich in verdünnter Salpetersäure. (Wesentlich leichter löslich sind die Jodate der seltenen Erden.)

Bemerkung. Die schwer löslichen Jodate sind wegen der Stärke der Jodsäure allgemein wenig säureempfindlich.

6. Reduktionsmittel:

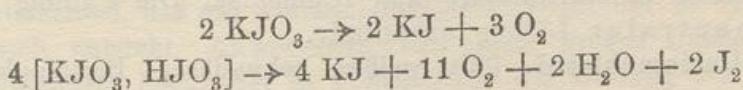
a) Jodion reduziert in saurer Lösung unter Abscheidung von Jod nach



b) Schweflige Säure in unzureichender Menge reduziert ebenfalls unter Jodausscheidung; ein Überschuss reduziert weiter bis zum Jodid ohne vorübergehender Jodausscheidung.

Reaktionen auf trockenem Wege.

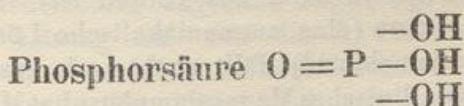
Auf der Kohle erhitzt, verpuffen die Jodate, aber weniger lebhaft als die Chlorate; durch Erhitzen werden alle zersetzt, teils mit, teils ohne Jodausscheidung. So zerfallen die neutralen Jodate der Alkalien glatt in Jodid und Sauerstoff, während die Bijodate hiebei Jod abscheiden:



Gruppe IV.

Silbernitrat erzeugt in neutraler Lösung gefärbte Niederschläge, löslich in Salpetersäure.

Bariumchlorid erzeugt ebenfalls in Salpetersäure lösliche Fällungen.



Die Orthophosphorsäure oder Phosphorsäure wird durch Oxydation des Phosphors mit Salpetersäure erhalten. Durch Lösen von Phosphorpentoxyd in Wasser entsteht zunächst Metaphosphorsäure, die dann aber beim Kochen rasch unter Wasseraufnahme in die Orthophosphorsäure übergeht. Bei 150°C eingedampft, erhält man die Säure als sirupöse Flüssigkeit, die allmählich zu rhombischen Kristallen erstarrt vom Schmelzpunkt 38.6°C .

Von der konzentrierten Säure wird Zellulose in der Kälte unter Abbau gelöst. In der Hitze greift die konzentrierte Säure Glas und Porzellan stark an. Die Phosphorsäure ist eine mittelstarke Säure mit ausgesprochen stufenweiser Dissoziation. Die drei Dissoziationskonstanten der Säure sind: $K_1 = 10^{-1.96}$, $K_2 = 10^{-6.7}$, $K_3 = 10^{-12.44}$. Dementsprechend bildet die Phosphorsäure Mono-, Di- und Trimetallsalze mit den Anionen $\text{H}_2\text{PO}_4'$, HPO_4'' und PO_4''' . Den Dissoziationskonstanten entsprechend sind die Alkalosalze des Monophosphations