

Über einige Jodverbindungen des Bleis mit überschüssigem Jod.

Von

H. L. WELLS.¹

Vor etwa zwei Jahren beschrieb Verfasser² die Doppelsalze des Bleitetrachlorids: $(\text{NH}_4)_2\text{PbCl}_6$, K_2PbCl_6 , Rb_2PbCl_6 und Cs_2PbCl_6 . Bei Versuchen, die entsprechenden Bromide und Jodide darzustellen, wurde jedoch eine ganz andere Art von Doppelsalzen erhalten.³ Diese eigentümlichen Verbindungen waren $\text{K}_3\text{Pb}_2\text{Br}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und $\text{K}_3\text{Pb}_2\text{J}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Sie sind besonders bemerkenswert durch das eine überschüssige Halogenatom, welches sie, wie obige Formel zeigt, enthalten, und sie lassen sich daher offenbar mit keiner bekannten Verbindung vergleichen. Es war mir nicht möglich, Brom- und Jod-Doppelsalze mit den Alkalien zu erhalten, die den Chloriden entsprachen. Indessen haben CLASSEN und ZAHORSKI⁴ derartige Doppelsalze mit dem Chinolin beschrieben, $(\text{C}_9\text{H}_7\text{NH})_2\text{PbBr}_6$ und $(\text{C}_9\text{H}_7\text{NH})_2\text{PbJ}_6$.⁵ Die Darstellung des Bleitetrachlorides durch FRIEDRICH⁶ und die Entdeckung des Bleitetracetats, $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_4$ durch HUTCHINSON und POLLARD⁷ haben unsere Kenntnis des vierwertigen Bleis in interessanter Weise erweitert. Diese Arbeiten erschienen fast gleichzeitig mit den oben erwähnten Abhandlungen von CLASSEN und ZAHORSKI, und meinen eigenen.

Im Verfolg dieser Untersuchungen erschien es wünschenswert, zwei schon früher beschriebene Verbindungen zwischen Blei und überschüssigem Jod von neuem zu untersuchen, da ein weiteres

¹ Ins Deutsche übertragen von EDMUND THIELE, München.

² *Diese Zeitschr.* **4**, 335.

³ *Diese Zeitschr.* **4**, 346.

⁴ *Diese Zeitschr.* **4**, 107.

⁵ CLASSEN und ZAHORSKI geben dem Ammoniumdoppelsalz die abweichende Formel $5\text{NH}_4\text{Cl}_2\text{PbCl}_4$. Doch scheint nach den übereinstimmenden Angaben von FRIEDRICH und mir ihr Produkt mit Ammoniumchlorid verunreinigt gewesen zu sein.

⁶ *Ber. deutsch. chem. Ges.* **26**, 1434. (*Diese Zeitschr.* **5**, 98 R.)

⁷ *Journ. chem. Soc.* **63**, 1136. (*Diese Zeitschr.* **5**, 401 R.)

Studium derselben vielleicht einige Aufklärung über das merkwürdige Doppelsalz $K_3Pb_2J_8 \cdot 4H_2O$ geben konnte.

JOHNSONS Salz. Durch Vermischen einer heißen konz. alkoholischen Lösung von Kaliumtrijodid mit einer heiß gesättigten Lösung von Bleiacetat im gleichen Lösungsmittel, abfiltrieren von geringem Niederschlag, und abkühlen, erhielt G. S. JOHNSON¹ einen krystallinischen Körper, welchem er die Formel $Pb_8C_{36}H_{54}O_{28}K_6J_{17}$ zuschreibt. Er bemerkt dazu: „Meine Bemühungen, eine rationelle Formel für diese Verbindungen aufzustellen sind bis jetzt erfolglos gewesen.“ JOHNSON erhielt dasselbe Salz beim Umkrystallisieren aus Alkohol und Verdunstenlassen der Mutterlauge über Schwefelsäure. Er scheint jedoch nur eine Probe analysiert zu haben, und er giebt auch keine Mengenverhältnisse bei der Darstellung an.

Ich habe eine Reihe von verschiedenen Proben dieser Verbindung dargestellt, welche ihrer Form nach alle mit JOHNSONS Beschreibung übereinstimmen. Das Doppelsalz bildet würfelförmige schwarze Krystalle, mit deutlich metallischem Glanz auf vier von den sechs Flächen, die meistens in zusammengewachsenen Gruppen von fast viereckigen flachen Platten erscheinen. Bei der Darstellung dieser Verbindungen wurden die verschiedensten Bedingungen eingehalten.

Angewandt wurden immer 30 g Kaliumjodid und 50 g Jod, welches Mengenverhältnis bei einem kleinen Überschufs an Jod den für Kaliumtrijodid erforderlichen Mengen entspricht. Krystallisiertes Bleiacetat wurde in Mengen von 40—100 g angewandt, auferhalb dieser Grenzen gelang die Darstellung nicht. Als Lösungsmittel diente absoluter Alkohol, verdünnt nur durch das Krystallwasser des Bleiacetats, bis zu einem mit der Hälfte seines Volumens Wasser versetzten Alkohol. Einige Proben wurden dargestellt in Gegenwart von Eisessig, der bei einem Betrag von $\frac{1}{15}$ (20 ccm) des ganzen Lösungsmittels mit Erfolg angewandt wurde. Die Gesamtmenge des Lösungsmittels wechselte von 200—500 ccm. Die größeren Mengen wurden genommen, wenn man das Produkt nicht nur durch einfaches Abkühlen erhalten wollte. Meistens wurde das Kaliumjodid und Jod in ungefähr der Hälfte des Lösungsmittels gelöst und zur Lösung des Bleiacetats die andere Hälfte benutzt. Die Lösungen wurden in einigen Fällen kochend heiß gemischt, bei anderen wurde eine niedrigere Temperatur eingehalten. Ein Nieder-

¹ *Journ. chem. Soc.* (1878) **33**, 189.

schlag, der offenbar hauptsächlich aus Bleijodid bestand, fiel immer beim Mischen der beiden Lösungen aus, meistens jedoch nur in geringer Menge. Es ist merkwürdig, daß die Anwesenheit von Jod die Bildung von Bleijodid in größeren Mengen verhindert. Die Lösungen wurden filtriert, in einigen Fällen heiß, in anderen nach längerer oder kürzerer Zeit. Die durch Abkühlen der Lösungen erhaltenen Produkte bildeten zusammenhängende Krusten, von kleinen, ineinander gewachsenen Krystallen, während durch Eindunsten über Schwefelsäure viel größere Krystalle oder Gruppen von Krystallen erhalten werden konnten. Zu allen unten angeführten Analysen wurden, mit einer Ausnahme, Proben der auf diese Weise erhaltenen Krystalle genommen. Zwei unvollständige Analysen von Produkten, welche durch Abkühlen erhalten wurden, sind in der Tabelle nicht angeführt, weil die Resultate sehr verschieden von einander waren und auch mit den Analysen der durch Verdunsten erhaltenen Produkte nicht übereinstimmten. Auch wichen diese Resultate noch mehr von den Zahlen JOHNSONS ab, als die übrigen. Zwei oder drei verschiedene Proben wurden oft nach einander durch Verdunsten der gleichen Lösung erhalten, und die zwölf analysierten Produkte entstammen so sechs verschiedenen Originallösungen. Diese Produkte waren gut krystallisiert, und entsprachen in Bezug auf Reinheit allen Ansprüchen, denn bei mikroskopischer Untersuchung wurden, soweit dies bei undurchsichtigen Substanzen beurteilt werden konnte, keine fremden Beimischungen gefunden. Die für die Analyse benützten Proben waren gut zwischen Filtrierpapier abgepresst, um die Mutterlauge zu entfernen. Das Salz ist ziemlich luftbeständig, so daß während dieser Operation keine Zersetzung zu befürchten war.

Die Bestimmung des Bleis und des Kaliums geschah durch Lösen der Substanz in verdünnter Salpetersäure, Eindampfen mit Schwefelsäure und Trennung des gebildeten Bleisulfates durch Filtration. Im Filtrat wurde das Kalium durch Eindampfen und Wägen als Kaliumsulfat bestimmt. Zur Bestimmung des Jods wurde die Substanz mit einer Lösung von Natriumarsenit behandelt, mit Salpetersäure angesäuert, mit einem Überschuß von Silbernitrat digeriert, und das gebildete Jodsilber gewogen. Kohlenstoff und Wasserstoff wurden durch Verbrennung mit Bleichromat unter Vorlage einer Silberspirale bestimmt.

Die Unterschiede der einzelnen Analysenresultate sind ziemlich beträchtlich, und wahrscheinlich ist das Salz, welches immer aus

einer konz. Mutterlauge krystallisierte, niemals ganz rein gewesen. Indessen ist genau zu erkennen, daß der Wechsel in der Zusammensetzung in regelmäßiger Weise durch die bei der Darstellung eingehaltenen Bedingungen verursacht wird.

Die Analysen sind in der Reihenfolge der Ausführung angegeben, und wahrscheinlich ist das Material der drei letzten Analysen reiner als das der anderen.

Gef.:	Pb	K	J	C	H	O aus Differenz
I.	35.51	4.01	37.50	—	—	—
II.	36.24	4.33	36.16	—	—	—
III.	35.83	4.32	36.01	—	—	—
IV.	35.29	4.07	37.78	—	—	—
V.	36.21	4.59	—	—	—	—
VI.	35.43	4.20	—	—	—	—
VII.	35.65	4.40	36.49	—	—	—
VIII.	35.35	4.15	—	—	—	—
IX.	34.80	4.42	—	—	—	—
X.	34.85	3.93	37.92	9.14	1.39	12.77
XI.	34.72	3.97	39.26	9.17	1.41	11.47
XII.	34.33	3.94	39.83	8.77	1.31	11.82
berechnet für $5\text{Pb}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 3\text{KJ} \cdot 6\text{J}$:						
	35.87	4.07	39.62	8.31	1.04	11.09
JOHNSON fand:						
	33.195	4.668	43.37	8.63	1.106	9.031

Es muß zugegeben werden, daß die Übereinstimmung zwischen gefundenen und berechneten Werten zu wünschen übrig läßt, und daß die Formel nicht absolut sicher feststeht. Indessen kann man annehmen, daß die Verbindung das oben angeführte Doppelsalz zwischen Bleiacetat und Kaliumtrijodid ist. Das überschüssige Jod ist nicht mit Sicherheit mit dem Kaliumjodid verbunden, da aber KJ_3 eine wohlbekannte Verbindung ist, und das Essigsäureradikal in dem für Bleiacetat berechneten Verhältnis zugegen ist, scheint diese Annahme die plausibelste zu sein.

JOHNSONS Analyse weicht von den meinigen hauptsächlich durch den höheren Jodgehalt und infolgedessen den aus der Differenz bestimmten niedrigeren Sauerstoffgehalt ab. Derselbe ist weit unter dem Betrag, welchen das Radikal CH_3CO_2 erfordern würde, und hauptsächlich deswegen gelang es ihm nicht, eine rationelle Formel

¹ Monatshefte f. Chem. (1892) 13, 510. (Diese Zeitschr. 3, 233 R.)

aufzustellen. Wahrscheinlich ist bei seiner Jodbestimmung ein Irrtum untergelaufen.

GRÖGERS Salz: MAX GRÖGER hat eine Verbindung beschrieben,¹ welche der merkwürdigen Formel $\text{PbO.PbJ}_2\text{J}_3$ entspricht. Wie er dieselbe darstellte, war es ein amorpher Niederschlag, der mit Wasser gewaschen und lange Zeit der Luft ausgesetzt war, um das Jod, mit welchem es noch vermischt war, zu entfernen. Infolge dieser Behandlung dürfte ein Zweifel an der Abwesenheit jeglicher Zersetzungsprodukte wohl nicht ungerechtfertigt erscheinen, wenn auch der ursprünglich erhaltene Niederschlag eine einheitliche Verbindung gewesen wäre.

Ich habe auch dieses Salz von neuem untersucht, und es gelang mir, dasselbe in schön krystallisierter Form zu erhalten, so daß jeder Zweifel über seine Reinheit fern liegen mußte. GRÖGER hat jedenfalls auch eine reine Verbindung analysiert, jedoch hat er das darin enthaltene Wasser übersehen. Durch Hinzutritt eines Wassermoleküles wird die Formel korrekt, aber diese Formel, $\text{Pb}_2\text{J}_5\text{O.H}_2\text{O}$, oder wie sie eigentlich zu schreiben ist $\text{Pb}_2\text{J}_5(\text{OH})_2$ ist nicht weniger merkwürdig als diejenige von GRÖGER.

Dieselbe Substanz wurde in krystallinischer Form in unserem Laboratorium beobachtet schon einige Zeit, bevor GRÖGERS Arbeit bekannt war. Auf meine Anregung untersuchte Herr J. H. PRATT den dunkelgefärbten Niederschlag, welcher beim Vermischen konzentrierter wässriger Lösungen von Bleiacetat und Kaliumtrijodid entsteht. Dieser Niederschlag wurde auf einem Filter gesammelt und noch feucht mit kochendem Alkohol behandelt. Die Lösung wurde filtriert und über Schwefelsäure eingedunstet, wobei öfter kleine, glänzende, schwarze Krystalle erhalten wurden. Analysen dieses Körpers zeigten, daß er Blei und Jod im Verhältnis von 2:5 enthielt, wie folgende Angaben beweisen:

	I	II	III	Atomverhältnis	ber. für $\text{Pb}_2\text{J}_5\text{O.H}_2\text{O}$
Blei	37.84	—	37.32	2.00	38.23
Jod	57.66	58.71	58.62	5.07	58.63

Die Ausbeute an diesem Körper war sehr gering, und er konnte nur schwer rein erhalten werden, da er oft mit der bekannten Verbindung PbJ.OH , und mit anderen nicht näher untersuchten Körpern verunreinigt war. Der Gehalt an Wasser wurde nachgewiesen, doch mußte die Untersuchung abgebrochen werden, als der Vorrat an reinem Material erschöpft war und es konnte so keine genaue

Wasserbestimmung ausgeführt werden. Herrn PRATT, welcher die vorstehenden Analysen ausführte, sage ich auch an dieser Stelle meinen Dank.

Als ich später GRÖGERS Salz in krystallisiertem Zustand erhielt, zeigte es sich von derselben Form und Zusammensetzung, so daß eine weitere Untersuchung des vorstehend beschriebenen Körpers unnötig erschien.

Um das Salz in krystallisierter Form zu erhalten, muß man GRÖGERS Darstellungsmethode durch Anwendung einer geringen Menge überschüssiger Essigsäure modifizieren. Auch ist es günstig die Fällung in kochendem Wasser anstatt in kaltem auszuführen, und eine größere Menge desselben anzuwenden, als von GRÖGER angegeben ist. Ich habe die besten Resultate nach folgender Methode erhalten: 10 g Jod wurden in 100 ccm absolutem Alkohol gelöst, 50 g krystallisiertes Bleiacetat in 150 ccm Wasser, 3 ccm Eisessig und 300 ccm absolutem Alkohol, beide Lösungen gemischt, und 14 bis 16 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Nach Abfiltrieren eines geringen Niederschlages wurde mit $1\frac{1}{2}$ l kochendem Wasser verdünnt, und nach dem Erhalten krystallisierte die betreffende Verbindung zusammen mit Jod aus. Die Lösung wurde abfiltriert und die Krystalle mit geringen Mengen kaltem Alkohol gewaschen, bis das Jod entfernt war.

Das Produkt wurde zunächst mit Filtrierpapier abgepreßt und dann an der Luft getrocknet.

Die Verbindung bildet stark glänzende, schwarze Krystalle von 0.5 mm oder weniger Durchmesser. Sie zeigen die Form von Oktaëdern, anscheinend dem tetragonalen System angehörend, mit vielfach gekrümmten und verzerrten Flächen. Das Krystallpulver gleicht in der Farbe GRÖGERS Niederschlag und stimmt mit diesem auch darin überein, daß es ziemlich beständig ist an der Luft und von kaltem Wasser und Alkohol kaum verändert wird.

Zwei verschiedene Proben von anscheinend vollkommener Reinheit wurden analysiert. Blei und Jod wurden wie vorher bei JOHNSONS Salz bestimmt. Zur Wasserbestimmung wurde die Substanz in einer Röhre unter Vorlage von granuliertem Natriumkarbonat, welches das Jod vollständig zurückhielt, erhitzt, und das Wasser im Chlorcalciumrohr gesammelt und gewogen. Das überschüssige Jod wurde mit Hilfe von Thiosulfat volumetrisch bestimmt. Es wurde gefunden:

Gef.	I.	II.	Ber. f. $\text{Pb}_2\text{J}_5(\text{OH})_2$
Pb	38.54	38.22	38.23
J	58.41	58.62	58.63
H ₂ O	1.83	1.82	1.66
O (aus Differenz)	1.42	1.34	1.48
	<hr/> 100.00	<hr/> 100.00	<hr/> 100.00
„Überschüssiges“ Jod	34.78	—	J ₃ 35.18
Verlust beim Erhitzen	36.43	36.43	J ₃ + H ₂ O 36.84

Ich habe auch die Verbindung genau nach den Angaben von GRÖGER als ein rötlichbraunes Pulver erhalten. Dasselbe wurde, nachdem es anscheinend frei von beigemengtem Jod und lufttrocken war, in einer dünnen Schicht über trockenem Ätzkali unter einer Glocke drei Tage getrocknet. Das Produkt ergab folgendes Analysenresultat:

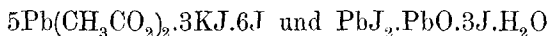
Gefunden:	Berechnet für $\text{Pb}_2\text{J}_5(\text{OH}_2)$:
Wasser 1.80	1.66

Es ist dadurch bewiesen, daß GRÖGER das Wasser in seiner Verbindung übersehen hat, und daß diese Verbindung identisch mit meinem krystallisierten Produkt ist.

Die Bildung dieses Salzes war bei den verschiedensten Bedingungen zu beobachten, wenn alkoholische Lösungen von Bleiacetat und Jod, und in einigen Fällen auch Kaliumjodid, mit Wasser verdünnt wurden. Die reinsten Proben wurden erhalten, wenn die Substanzen in den von GRÖGER angegebenen Mengenverhältnissen gemischt wurden und wenn man die alkoholische Lösung längere Zeit stehen ließ. Die Verbindung läßt sich nicht aus Wasser, Alkohol oder Mischungen beider umkrystallisieren, und es ist wahrscheinlich, daß sie durch Zersetzung anderer Verbindungen durch das Wasser entsteht, wie auch GRÖGER annimmt. Es verhindert dies nicht, daß sie, wie oben beschrieben, durch Verdunstenlassen einer alkoholischen Lösung erhalten werden kann, weil hier der Wassergehalt im Verhältnis des verdunstenden Alkohols zunimmt. Die Gegenwart des Acetats scheint unumgänglich notwendig zu sein für die Bildung dieser Verbindung, denn eine Anzahl von Versuchen, dieselbe unter Anwendung von Bleinitrat zu erhalten, mißlangen. Wahrscheinlich entsteht zunächst eine lösliche Verbindung, die in naher Beziehung zu JOHNSONS Salz steht, und diese giebt unter Einwirkung des Wassers GRÖGERS Verbindung.

Verschiedene Versuche, ein dem GRÖGERSchen Salz entsprechendes Bromid darzustellen, mißlangen, ebenso wie Versuche, einen Teil des Jods in demselben durch Brom zu ersetzen.

Resultate: Die beiden neu untersuchten Verbindungen



zeigen keine deutlichen Beziehungen zu einander oder zu der früher von mir beschriebenen Verbindung $2\text{PbJ}_2 \cdot 3\text{KJ} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, außer daß alle eine komplizierte Zusammensetzung haben und alle überschüssiges Jod enthalten, ohne daß man dies auf ein zu Grunde liegendes Bleitetrajodid zurückführen könnte. CLASSEN und ZAHORSKIS oben erwähntes Chinolinsalz scheint der einzige Beweis für die Existenz dieses höherwertigen Jodides in Doppelverbindungen zu sein.

Sheffield Scientific School, New Haven, Conn., März 1895.

Bei der Redaktion eingegangen am 25. April 1895.