

## Über die festen Polyjodide der Alkalien, ihre Stabilität und Existenzbedingungen bei 25°.

Nach der Breslauer Dissertation von ANNA HAMBURGER,  
mitgeteilt von R. ABEGG.

Mit 3 Figuren im Text.

Die Tatsache, daß Jod in Wasser sehr wenig löslich ist, in den wässerigen Lösungen seiner Metallsalze aber seine Löslichkeit außerordentlich stark erhöht wird, ist durch die modernen physikalisch-chemischen Methoden aufgeklärt worden.

Es haben LE BLANC und NOYES<sup>1</sup> aus Bestimmungen der Gefrierpunktserniedrigung wässeriger Jodkaliumlösungen vor und nach Zusatz von Jod geschlossen, daß, da die Anzahl der erniedrigend wirkenden Moleküle in der Lösung sich durch Jodzusatz nicht merklich ändert, alles Jod chemisch als Polyjodid gebunden sein muß. Welches Polyjodid nun vorliege, und ob sich überhaupt nur ein einziges oder verschiedene gebildet hatten, hat JAKOWKIN<sup>2</sup> für ziemlich verdünnte Lösungen durch Verteilungsversuche festgestellt: unter der Annahme, daß nur  $KJ_3$  sich gebildet hat, erhielt er eine gute Konstante für die thermolytische Dissoziation von  $KJ_3$  in  $KJ + J_2$ , so daß man annehmen muß, daß diese verdünnten Lösungen im wesentlichen  $KJ_3$  resp. dessen Anion  $J_3'$  enthalten.

Die in konzentrierteren Jodlösungen auftretende Änderung der Konstanten ist nach JAKOWKIN durch die Bildung höherer Polyjodide zu erklären, und er weist mit Recht darauf hin, daß, wenn höhere Polyjodide in konzentrierteren Lösungen auftreten, solche nach dem Massenwirkungsgesetz auch in schwachen Lösungen, wenn auch in geringem Maße vorhanden sein müssen, da auch hier ihre Komponenten  $KJ_3$

<sup>1</sup> *Zeitschr. phys. Chem.* 6, 401.

<sup>2</sup> *Zeitschr. phys. Chem.* 20, 36.

und  $J_2$  vorhanden sind. JULIUS MEYER<sup>1</sup> hat in ähnlicher Weise für die alkalischen Erden durch Gefrierpunktsbestimmungen bewiesen, daß Polyjodide in deren Lösung bestehen. Um sich auch über die Existenz fester Polyjodide zu orientieren, schmilzt er J und  $CaJ_2$  in molekularen Verhältnissen zusammen und schließt aus der Tensionsverringerung des Jods, auf das Vorhandensein der festen Verbindungen, obgleich die qualitative Tatsache der Erniedrigung der Tension keinen bindenden Beweis dafür enthält, daß chemische Individuen vorliegen.

DAWSON und GAWLER<sup>2</sup> machten bei der Untersuchung der Verteilung von Jod zwischen einer wässerigen Jodkaliumlösung und Nitrobenzol, in dem KJ nicht löslich ist, die wichtige Beobachtung, daß die jodhaltige Nitrobenzollösung Jodkalium löst und dadurch die Lösungsfähigkeit der wässerigen Lösung für Jod vermindert, und zwar soweit, bis fast das ganze KJ in die Nitrobenzolschicht gezogen worden ist. Man kann diese Tatsache auch so deuten, daß sich im Wasser Polyjodide bilden, die im Nitrobenzol bedeutend löslicher sind als in Wasser, so daß ihr Verteilungsgleichgewicht sehr zugunsten des Nitrobenzols liegt. Das Verhältnis  $J_2 : KJ$  im Nitrobenzol nähert sich mit wachsender Jodkonzentration dem Werte 4, so daß also in der Nitrobenzollösung die Bildung eines Polyjodids  $KJ_9$  anzunehmen wäre. Die Untersuchungen wurden von DAWSON und GOODSON<sup>3</sup> auf  $NH_4$ , Na, Li, Rb, Cs und Tetramethylammoniumjodid ausgedehnt und in allen Fällen das Enneajodid als höchste Stufe gefunden. Feste Polyjodide zu isolieren ist ihnen nicht gelungen.

Das Vorhandensein von Polyjodiden in Lösungen ist durch alle diese Versuche unzweideutig erwiesen, aber über ihre Existenz im festen Zustande ist noch nichts zu folgern. DAWSON und GOODSON betonen das am Schlufs ihrer Arbeit, indem sie sagen: „Es ist vielleicht nicht unnötig anzudeuten, daß diese Versuche nur für das Vorhandensein von Polyjodiden in der Lösung beweisend sind und mit deren Vorhandensein im festen Zustande nichts zu tun haben; die aus einer Lösung ausfallenden Körper sind nicht immer identisch mit den Hauptkomponenten der Lösung“. In der Tat wird aus einer Lösung immer zuerst diejenige Molekelart in fester

---

<sup>1</sup> *Z. anorg. Chem.* **30**, 113.

<sup>2</sup> *Journ. Chem. Soc.* **81** (1902), 524.

<sup>3</sup> *Journ. Chem. Soc.* **1904**, Juni.

Form ausfallen, deren Sättigungskonzentration bei der Versuchstemperatur zuerst erreicht ist. Es handelt sich also bei der Frage um die Existenz fester Verbindungen im wesentlichen um eine Löslichkeitsfrage. Dafs die in fester Form auftretenden Molekelarten in der Lösung oft nur eine äufserst geringe Konzentration besitzen, ihre Sättigung aber eher erreichen als andere Molekeln, die gemäß dem Massenwirkungsgesetz in erheblich höherer Konzentration vorhanden sind, beweist die Tatsache, dafs **BODLAENDER** und **FITTING**<sup>1</sup> eine Anzahl Ammoniakkomplexsalze in fester Form erhalten haben, für deren Existenz in Lösungen es keine Andeutungen gibt, wie z. B.  $\text{Ag}_2(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_2$  und  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}$ , während in der Lösung  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}$  festgestellt wurde. Ebenso haben **WALDEN** und **CENTNERSZWER**<sup>2</sup>  $\text{KJ}(\text{SO}_2)_4$  und  $(\text{KJ})_4(\text{SO}_2)_{14}$  isolieren können, ohne ihre Existenz in der Lösung beweisen zu können, während andererseits **FOX**<sup>3</sup> das Vorhandensein von  $\text{KJ}(\text{SO}_2)$  in der Lösung experimentell sicher gestellt hat, ohne den festen Körper erhalten zu können.

Von den Polyjodiden der Alkalien sind in fester Form bisher dargestellt worden von **JOHNSON**<sup>4</sup>  $\text{KJ}_3$ , von **WELLS** und **WHEELER**<sup>5</sup>  $\text{RbJ}_3$ ,  $\text{CsJ}_3$ ,  $\text{CsJ}_5$ . Die Bemühungen dieser Forscher,  $\text{KJ}_5$  und  $\text{RbJ}_5$  darzustellen, verliefen stets erfolglos.

Über die festen Polyjodide organischer Basen existieren zahlreiche Arbeiten, die bis in das Jahr 1854 zurückreichen. Von ihnen seien die Arbeiten von **WELTZIEN**<sup>6</sup>, **MÜLLER**<sup>7</sup>, **DAFERT**<sup>8</sup>, **JÖRGENSEN**<sup>9</sup> und **GEUTHER**<sup>10</sup> erwähnt, denen sich neue Arbeiten von **STRÖMHOLM**<sup>11</sup> anschließen.

Alle diese Untersuchungen stimmen darin überein, dafs sie den Typus  $\text{R}^{\text{I}}\text{J}_9$  als oberen Grenztypus für die Polyjodidbildung angeben, wenn es sich um einwertige Basen handelt, denen bei den zweiwertigen Basen der Typus  $\text{R}^{\text{II}}\text{J}_{18}$  entspricht. Und **STRÖMHOLM** schließt, dafs in allen diesen das negative Radikal  $\text{J}_9^-$  enthalten sein mufs.

<sup>1</sup> *Zeitschr. phys. Chem.* **39**, 597.

<sup>2</sup> *Zeitschr. phys. Chem.* **42**, 432.

<sup>3</sup> *Zeitschr. phys. Chem.* **41**, 458.

<sup>4</sup> *Journ. Chem. Soc.* **1877**, 249.

<sup>5</sup> *Z. anorg. Chem.* **1**, 85. 442; **2**, 225.

<sup>6</sup> *Lieb. Ann.* **91**, 33; **99**, 1.

<sup>7</sup> *Lieb. Ann.* **108**, 5.

<sup>8</sup> *Monatsh.* **4**, 496.

<sup>9</sup> *Journ. prakt. Chem.*, N. F., **2**, **3**, **14**, **15**.

<sup>10</sup> *Journ. prakt. Chem.* **240**, 63.

<sup>11</sup> *Journ. prakt. Chem.*, N. F., **67**, 345.

Wir werden im folgenden sehen, daß auch die Alkalien demselben Grenztypus des Enneajodids zustreben, und daß die Individualität der bisher beschriebenen Stoffe keineswegs einwandfrei festgestellt ist.

Wie aus den Beobachtungen aller Forscher hervorgeht, die sich mit den festen Polyjodiden der Alkalien beschäftigt haben, hat man es hier mit dissoziablen festen Körpern zu tun. Wenn man also von neuem daran ging, ihre Existenzfähigkeit zu untersuchen, so mußte dies auf Grund der den Dissoziationserscheinungen fester Körper zugrunde liegenden Gesetze des heterogenen Gleichgewichtes geschehen.

Wir bestimmten die für die verschiedenen Individuen charakteristischen Dissoziationsspannungen des Jods in Gestalt der Konzentrationen, die das Jod in Benzol erreicht, da Benzol praktisch nichts von den Salzen, sondern nur das Jod löst. STRÖMHOLM<sup>1</sup> hat bereits bei einer analogen Untersuchung organischer Polyjodide diese Methode angewandt.

Entzieht man einem Polyjodid durch Benzol Jod, so entsteht ein niederes Polyjodid oder Monojodid neben dem ersten als Bodenkörper und es entsteht gemäß der Phasenregel eine konstante Jodkonzentration im Benzol, solange von denselben beiden Bodenkörpern noch etwas vorhanden ist. Bei weiterer Jodentziehung verschwindet schliesslich das höhere Polyjodid und die Jodkonzentration über dem allein zurückgebliebenen Bodenkörper wird variabel, bis eine neue und niedrigere Jodierungsstufe auftritt. Die Analyse der unter den variablen Jodkonzentrationen beständigen einheitlichen Bodenkörper lehrt die einzelnen Individuen kennen, die konstanten Dissoziationsdrucke ihre Existenzgrenzen und die Gröfse der Bindungsfestigkeit des Jods in ihnen.

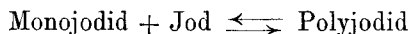
Statt des Abbaues kann man natürlich auch durch wachsende Jodkonzentrationen die Polyjodide aus den Monojodiden systematisch aufbauen.

Die hierauf basierte Versuchsmethode war im wesentlichen die folgende:

Um zunächst festzustellen, ob überhaupt bei der Versuchstemperatur von 25° Polyjodide existieren, wurde das Monojodid mit einer an Jod nahezu gesättigten Benzollösung geschüttelt. Wir hatten dann über dem Monojodid den höchsten bei dieser Tempe-

<sup>1</sup> *Journ. prakt. Chem.* **66** (1902), 423. 517; **67** (1903), 345.

ratur erreichbaren Joddruck. Es war daher für alle Polyjodide, deren Dissoziationsdruck bei 25° kleiner ist als der über reinem Jod, die Entstehungsmöglichkeit gegeben. Die Reaktion:



musfte von links nach rechts verlaufen. Indem Jod von dem Monojodid aufgenommen und Polyjodid gebildet wurde, sank die Jodkonzentration im Benzol und durch Hinzufügen immer neuer Mengen von Monojodid mußte schließlic eine Jodkonzentration erreicht werden, eine „Jodtension“, wie es im folgenden heißen soll, die sich durch Hinzufügung von Monojodid nicht mehr ändert; und die für dasjenige Polyjodid charakteristisch ist, dessen Dissoziationsprodukt außer Jod das Monojodid ist.

Durch weitere allmähliche Jodzusätze wurden die höheren Polyjodide aufgesucht, bis schließlic die Lösung die Sättigungskonzentration für Jod zeigte; dann war Jod der zweite Bodenkörper neben dem höchsten erreichbaren Polyjodid. In den meisten Fällen wurde jedoch so verfahren, daß nicht Jod, sondern abgemessene Mengen von nahezu an Jod gesättigtem Benzol, dessen Jodgehalt durch Titration bekannt war, zum Monojodid hinzugefügt wurden, und zwar solange, bis diese Konzentration nach längerem Schütteln nicht mehr abnahm; man hatte dann das höchste Polyjodid allein als Bodenkörper. Der Jodgehalt der Bodenkörper konnte entweder, soweit ihre Unbeständigkeit dies erlaubte, durch Analyse oder durch Berechnen des aus dem Benzol aufgenommenen Jods bestimmt werden.

Um die Gleichgewichte von der entgegengesetzten Seite zu erreichen, wurden die so erhaltenen höchsten Jodide zunächst mit Benzollösungen geschüttelt, deren Konzentration nur wenig unter der vorher ermittelten Gleichgewichtskonzentration für das höchste Jodid lag.

Diese mehrfach erneuerte Lösung wurde durch die Dissoziation des hohen Polyjodids immer wieder auf die Gleichgewichtskonzentration heraufgebracht, so lange noch hohes Polyjodid übrig war. Die Beibehaltung ihrer Jodkonzentration zeigte schließlic an, daß das hohe Polyjodid verschwunden und das nächst niedere Polyjodid allein am Boden lag, und man konnte sicher sein, daß wegen der hohen Konzentration der auslaugenden Lösung dieses niedere Polyjodid seinerseits noch kein Jod abgespalten hatte. Dieses Vorgehen stellt auch sicher, daß alles durch die Analyse des Bodenkörpers

bestimmte Jod chemisch gebunden also nicht mechanisch beigemischt ist; sonst hätte sich im Benzol Jodsättigung einstellen oder die Gleichgewichtskonzentration wenigstens deutlich überschritten werden müssen. Das konnte um so deutlicher erkannt werden, je weniger die gewählte Jodlösung unter der Gleichgewichtskonzentration lag, da dann nur wenig Jod zur Herstellung des Gleichgewichtes nötig war, dieses also um so leichter im Falle beigemischten Jods überschritten werden konnte.

Damit ist die Versuchsmethode im allgemeinen wiedergegeben, die Versuche konnten jedoch nicht immer genau nach diesem Schema von Anfang bis zu Ende durchgeführt, es mußten immer erst orientierende Versuche gemacht werden. Außerdem stellten sich beim Arbeiten eine Reihe von Schwierigkeiten ein; vor allem war es die starke Hygroskopie vieler Polyjodide, die das Arbeiten sehr unangenehm machten und dazu zwangen, immer neue Versuche anzusetzen, ehe vollständig eindeutige Resultate erlangt wurden. Dazu kam, daß zwar die Gleichgewichte selbst sich von beiden Seiten meistens schnell und scharf einstellten, wenn auch keineswegs immer, daß aber bei den Versuchen zur Herstellung der einheitlichen Bodenkörper trotz feiner Pulverung der Monojodide die Aufnahme der letzten Jodmengen außerordentlich langsam erfolgte und oft mehrere Wochen ja Monate dauerte, so daß der Jodtiter der Lösung über den Gleichgewichtsdruck stieg und sich scheinbar nicht mehr änderte, noch ehe die Polyjodidbildung völlig beendet war. Die festen Partikeln waren dann nur äußerlich in das höhere Polyjodid übergeführt, während das Eindringen in das innere wegen der Langsamkeit der Diffusion in festen Stoffen noch nicht vollendet war. Analytierte man in diesem Stadium den Bodenkörper, so fand man Gewichtsverhältnisse Monojodid:Jod, die zwischen zwei möglichen Polyjodiden lagen. Außerdem waren die Analysenfehler in den meisten Fällen dadurch groß, daß beim Herausnehmen des Polyjodids aus den konzentrierten Benzollösungen das Benzol schnell verdunstete und sein Jod auf dem Bodenkörper hinterließ.

Es sollen im folgenden natürlich nicht alle Versuche, die zu demselben Resultat geführt haben, wiedergegeben werden, sondern nur so viele, als zur Sicherstellung der Resultate nötig sind.

#### **Kaliumpolyjodide.**

Die Versuche wurden sämtlich bei 25° durchgeführt und ein OSTWALDScher Thermostat mit Schüttelvorrichtung benutzt, der

durch einen Heißluftmotor getrieben wurde. Die Reagentien waren sämtlich von KAHLBAUM als rein bezogen, und für die vorliegende Untersuchung schien eine Prüfung auf ihre Reinheit nicht nötig. Zunächst wurde die Löslichkeit von Jod in Benzol bei 25° bestimmt, indem Benzol mit Jod geschüttelt wurde. Die gesättigte Lösung, in der Jod am Boden lag, wurde dann auf ca. 50° erhitzt, mehrfach in der Hand geschüttelt und zur Abkühlung auf 25° in den Thermostaten gehängt und nochmals titriert. Nach einigen Monaten wurde die Bestimmung noch einmal wiederholt und genügende Übereinstimmung aller Werte gefunden.

1 l an Jod bei 25° gesättigter Benzollösung enthält 1.095 g-Atome  $J = 0.547 \text{ Mol } J_2 = 139 \text{ g Jod}$ .

An Jod ganz oder nahezu gesättigte Lösungen wurden nun mit KJ geschüttelt; schon nach einem Tage zeigte sich eine deutliche Abnahme des Jods im Benzol.

Tabelle 1.  
Jodkaliumzusatz zu einer gesättigten Jodlösung.

Datum	Benzol in ccm	KJ in g	ccm Thios. 0.1 n. auf 1 ccm Lösung
15. Dez.	275	3.71	10.95
16. „			9.55
19. „			9.55
22. „			7.48
29. „			7.46
		2.77	
10. Jan.			6.68
15. „			6.68
		1.65	
25. „			6.68
26. „			6.68
30. „			6.68

Tabelle 1 zeigt die Durchführung eines solchen Versuches; sobald der Titer sich durch weiteres Schütteln nicht mehr änderte, wurden neue Jodkaliummengen dazugesetzt und das so lange fortgesetzt, bis Jodkaliumzusatz den Titer des Benzols nicht mehr änderte. Dann ist KJ sicher Bodenkörper neben dem Polyjodid, dessen Dissoziationsdruck durch den übriggebliebenen Jodgehalt des Benzols definiert ist, in diesem Falle:

6.68 ccm 0.1 n. Thiosulfat auf 1 ccm der Lösung.

Da reines Jod, wie aus der Löslichkeitsbestimmung hervorgeht, in Benzol einen Joddruck entsprechend 10.95 ccm 0.1 n. Thiosulfatlösung hat, so beträgt also der Dissoziationsdruck des Polyjodids

$$\frac{6.68}{10.95} = 0.60 \text{ des Joddrucks über reinem Jod.}$$

Tabelle 2.

Gesättigte Jod-Benzollösung + Jodkalium  
1 ccm gesättigte Jod-Benzollösung verbraucht 10.95 ccm 0.1 n. Thios.

Nr.	ccm gesättigtes Jod-Benzol	KJ in g	Tage des Schüttelns	Endtiter	Mittelwert
1	120	3.3	20	6.52	6.59
2	130	10.5	20	6.61	
3	240	6.4	3	6.57	
4	275	8.1	44	6.68	
5	280	4.8	26	6.60	

In Tabelle 2 sind die Endresultate einer Reihe in gleicher Weise durchgeführter Versuche angeführt, die einen Mittelwert von 6.59 gaben.

Da zur Untersuchung des Jodtiters nur 1 oder 2 ccm Benzol abpipettiert wurden, wenn es sich um konzentriertere Lösungen handelte, so können Abweichungen von 1% als zulässig gelten; die Pipetten waren sämtlich auf Einfüllen geeicht und wurden zum Titrieren ausgespült, um Benetzungsfehler auszuschalten. Eine weitere Fehlerquelle liegt in dem großen Temperaturkoeffizienten der Jodlöslichkeit im Benzol, die bei Erniedrigung der Temperatur um 10° auf die Hälfte zurückgeht.

Tabelle 3.

Jodzusatz zu Benzol und Jodkalium.

Datum	Benzol in ccm	KJ in g	Jod in g	ccm Thios. 0.1 n. auf 1 ccm Lösung	Bemerkungen
20. Febr.	115	9.01	7.05	4.78	Es ist noch kein Jod von KJ aufgenommen worden. * Der Titer hätte bis 7.4 steigen müssen, wenn alles Jod in d. Lösung geblieben wäre.
9. März				4.78	
9. „			4.21		
27. „				6.57*	
27. „			3.90		
8. April				6.75	
11. „				6.60	



Tabelle 3 zeigt einen Versuch, der angestellt wurde, um das Gleichgewicht durch Jodzusatz von unten her, d. h. von niedrigeren Konzentrationen aus zu erreichen.

Alle Versuche nach dieser Richtung waren zuerst mißglückt und hatten völlig unreproduzierbare Werte ergeben.

Schon bei geringen Jodzusätzen zu Benzol und Jodkalium ging nämlich Jod in den Bodenkörper, ohne daß ein Gleichgewichtspunkt erreicht werden konnte. Beim Abgießen der Lösung zeigte sich am Boden eine zähe Flüssigkeit, es ergab sich, daß Feuchtigkeit die Ursache war. Da Benzol durch den Schliff der Stopfen leicht durchkriecht, wurden die Gummikappen, mit denen die Flaschen im Thermostaten gegen das Wasser geschützt wurden, durch herauskriechendes Jod zerstört und Spuren von Wasser drangen ein.

Der große Einfluß der Spuren von Wasser wurde durch die Löslichkeit von Jod in konzentrierten Jodkaliumlösungen und von Jodkalium in viel Jod enthaltenden Lösungen festgestellt, worüber weiter unten berichtet werden wird.

Jedenfalls ist klar, daß, sobald auch nur Spuren von Wasser in die Flaschen kamen, sich eine gesättigte Jodkaliumlösung bilden mußte, die, wie längst bekannt, Jod in großen Mengen löst, also dem Benzol Jod auch bei niedrigerer als Gleichgewichtskonzentration entziehen mußte.

Wir benutzten daher weiterhin zugeschmolzene Flaschen und gut getrocknete Substanzen. Die früheren Versuche wurden sämtlich wiederholt. Versuch 1 und 2 von Tabelle 2 sind ebenfalls in zugeschmolzenen Flaschen gemacht, ebenso die von Tabelle 3 und 4.

Tabelle 3 zeigt, daß bei dem Jodtiter 4.78 noch kein Jod vom Bodenkörper aufgenommen worden ist. Beim zweiten Jodzusatz hätte der Titer bis 7.4 steigen müssen; er geht aber auf die Gleichgewichtskonzentration 6.6 zurück und bleibt auch bei weiterem Jodzusatz konstant.

Tabelle 4.

Verschiedene Jodzusätze zu Benzol und Jodkalium zur Kontrolle des Gleichgewichtes.

Versuchsdauer in Tage	Benzol in cem	KJ in g	Jod in g	cem Thiosulfat 0.1 n. auf 1 cem der Lösung	cem Thios. pro cem d. Lösg., falls d. Jod in der Lösung wäre
8	120	10.5	38	<b>6.73</b>	24.98
44	115	9.0	15	<b>6.60</b>	10.8
24	235	2.7	32	<b>6.70</b>	10.7

Tabelle 4 enthält Versuche, die zeigen, wie hoch der Titer hätte steigen müssen, falls alles Jod in der Lösung geblieben wäre. Der Titer 24.9 ist natürlich in Benzol nicht erreichbar und nur angegeben, um zu zeigen, wie stark Jod vom Bodenkörper aufgenommen worden ist.

Tabelle 5.

Gleichgewichtsüberschreitung durch Jodzusatz zur Bestimmung des entstandenen Bodenkörpers.

Nr. des Versuchs	Dauer in Tagen	Benzol in ccm	Angewandte Menge KJ	Angewandte Menge Jod	Titer d. Lsg. (1 ccm = ? ein 0.1n. Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	g Jod in der ganzen Lösg.	Jod, von KJ aufgen.	KJ : J <sub>2</sub> im Bodenkörper
1	50	120	3.32 g = 20 mmol <sup>1</sup>	24.9 g	7.04	10.3	14.6 g = 57.6 mmol <sup>1</sup>	1 : 2.9
2	50	135	8.49 g = 51 mmol	50.8	6.91	11.9	38.9 g = 153 mmol	1 : 3

<sup>1</sup> mmol bedeutet Millimol.

Die Versuche Tabelle 5 zeigen nun, daß das Gleichgewicht überschritten wird, wenn das Verhältnis der aufgenommenen Jodmenge J<sub>2</sub>:KJ 1:3 ist, d. h. wenn sich das Heptajodid KJ<sub>7</sub> gebildet hat.

Um dieses Resultat sicherzustellen, wurde ein neuer Versuch in der Weise angesetzt, daß auf KJ<sub>7</sub> berechnete Mengen von J und KJ und zwar

$$19.5 \text{ g J} = 77.0 \text{ Mol J}_2 \quad \text{und} \\ 4.2 \text{ g KJ} = 25.4 \text{ Mol}$$

mit 60 ccm einer an Jod ca. 80 % gesättigten Lösung 2 Monate lang geschüttelt wurden. Hätte sich KJ<sub>3</sub> oder KJ<sub>5</sub> gebildet, so mußte das Benzol bei weitem Sättigungskonzentration erreichen. War aber KJ<sub>9</sub> möglich, d. h. war bei den Versuchen von Tabelle 5, bei denen das Gleichgewicht ja nur wenig überschritten war, nur scheinbar die Jodaufnahme beendet, so mußten den 60 ccm Lösung 6 g Jod entzogen werden, also die Gleichgewichtskonzentration sich einstellen.

Die Titration der Lösung zeigte nun eine etwas höhere Konzentration, als die ursprüngliche, die bei Bildung von KJ<sub>7</sub> sich hätte erhalten müssen, aber erstens lag diese noch deutlich unter

der Sättigung und ihr Anwachsen konnte dadurch aufgeklärt werden, daß in dem langen schmalen Hals der zugeschmolzenen Flasche sich etwas KJ zusammengeballt hatte, das hier der Einwirkung des Jods etwas entging, so daß dies in die Lösung übergehen mußte. Eine Analyse der im Hals festgesetzten Substanz ergab  $KJ_{6,2}$ , also wie nach obigem zu vermuten war, einen etwas zu kleinen Wert. Der in der Flasche gebliebene Hauptteil des Bodenkörpers wurde nun schnell auf Tonplatten abgepreßt und zwei gesonderte Portionen analysiert. Die eine Portion wurde in ein geschlossenes Wäagegläschen gebracht, gewogen und dann bei ca. 60—80° Jod im Trockenschrank abgedampft und das zurückbleibende Jodkalium zurückgewogen.

0.4957 g Polyjodid enthielten 0.4052 g J = 81.8 %  
ber. für  $KJ_7$  = 82.1 %.

Die zweite Portion wurde ungewogen mit ca. 100 ccm Benzol in einen Scheidetrichter gespült und etwas Wasser dazu getan; dann geht das ganze KJ und ein kleiner Teil des Jods in die wässrige Schicht, die vom Benzol getrennt wurde. Durch mehrmaliges Hinzufügen neuer Portionen Wasser wurde alles KJ quantitativ aus dem Scheidetrichter in einen kleinen Rundkolben gespült. Die Benzolschicht wurde in einem Meßkolben auf 200 ccm aufgefüllt.

Das in der Jodkaliumlösung befindliche Jod wurde titriert und dann das Jodion mit  $AgNO_3$  bestimmt. Von der Benzolschicht wurden je 10 ccm titriert.

Es wurde mit  $AgNO_3$  2.517 äquiv.<sup>1</sup>  $J_2$  festgestellt, davon ist abzuziehen 0.615, die in der wässrigen Schicht durch die Thio-sulfattitration aus freiem Jod entstanden waren. Es bleiben also

1.902 mmol KJ.

Die Benzolschicht enthielt 5.537 mmol  $J_2$ ; dazu kommen aus der wässrigen Schicht 0.307 mmol  $J_2$ , zusammen also 5.844 mmol  $J_2$ .

Das Analysenresultat ist also 1.902 KJ : 5.844  $J_2$  = 1 : 3.07; in Gewichtsprozenten: 82.5 % Jod statt 82.1 % für  $KJ_7$ .

Mithin war  $KJ_7$  als Formel für den Bodenkörper festgelegt.

9 g dieses Körpers wurden nun, wie aus Tabelle 6 ersichtlich ist, mit Jod-Benzollösungen von nur wenig niedrigerem als dem Gleichgewichtstiter geschüttelt, und zwar zunächst mit nur 20 ccm

<sup>1</sup> äquiv. =  $\frac{\text{Äquivalent}}{1000}$ .

einer Benzollösung vom Titer 5.5. Um diese 20 ccm von 5.5 auf den Gleichgewichtstiter von 6.6 zu bringen, sind nur 0.27 g Jod nötig; war also das durch die Analyse festgestellte Jod nicht chemisch als  $KJ_7$  gebunden, sondern vielleicht nur ein Gemisch von  $KJ_5$  und Jod, so mußten die 9 g Bodenkörper 2.46 g freies Jod enthalten, und dies hätte in den 20 ccm der zugegebenen Lösung Jodsättigung bewirkt.

Tabelle 6.

9 g  $KJ_7$  mit Benzol.

Dauer in Tagen	Benzol in ccm	Jodtiter		
		vorhanden	nachher	
8	20	5.5	6.57	Mittel: 6.68
14	16	6.57	6.63	
6	50	5.25	6.67	
10	46	6.67	6.72	
4	50	5.25	6.72	
4	30	5.25	6.71	
3	30	4.9	6.69	
2	30	4.9	6.69	
2	15	4.9	6.67	
2	15	4.9	6.69	
3	10	0	5.7	
5	3	0	4	
2	3	0	3.1	

Die Tabelle beweist nun, daß das nicht der Fall war, nach 8 Tagen war das Gleichgewicht praktisch erreicht und nach 6 Tagen weiteren Schüttelns nicht überschritten; wiederholte Zusätze solcher Lösungen, nachdem die alten abgegossen waren, führten immer zu nahezu demselben Titer, dessen Mittelwert 6.68 mit dem früher gefundenen innerhalb der Versuchsfehler übereinstimmt, bei der Jodtension 6.68 ist also  $KJ_7$  Bodenkörper neben  $KJ$ .

Daß der andere Bodenkörper bei dieser Konzentration  $KJ$  ist, wie alle früheren Versuche schon gezeigt hatten, wurde noch zweimal dadurch festgestellt, daß von den Lösungen, in denen sich der Gleichgewichtsdruck eingestellt hatte, 30 ccm mit ca. 7 g  $KJ$  einige Tage geschüttelt wurden: der Titer der Lösung änderte sich nicht im geringsten.

Polyjodide des Kaliums, deren Jodtension kleiner als  $KJ_7 : KJ$  ist, existieren also bei 25° nicht. Die Möglichkeit ihrer Existenz-

fähigkeit bei anderen Temperaturen ist, damit keineswegs ausgeschlossen, wie die analogen Erfahrungen bei Salzhydraten lehren.

Die Angaben von JOHNSON<sup>1</sup> über ein vermeintliches  $KJ_3$  werden weiter unten kritisiert werden.

### Lithium- und Natrium-Polyjodide.

In gleicher Weise, wie beim Kalium wurden die Versuche mit LiJ und NaJ durchgeführt, indem je zwei Flaschen mit nahezu an Jod gesättigtem Benzol mit verschiedenen Mengen LiJ resp. NaJ geschüttelt und von Zeit zu Zeit titriert wurden.

Wie Tabelle 7 zeigt, war in beiden Fällen auch nach 4 Wochen keine Abnahme des Jodtiters zu bemerken. Es sind also bei 25° weder Li- noch Na-Polyjodide in fester Form existenzfähig, d. h. die Tension, mit der sie ihr Jod abgäben, wenn sie existierten, wäre bei dieser Temperatur schon gröfser, als die über reinem Jod.

Tabelle 7.

NaJ- und LiJ-Zusatz zu gesättigter Jod-Benzollösung.

Nr.	Dauer in Tagen	NaJ resp. LiJ in g	Benzol in ccm	ccm Thios. 0.1 n. auf 1 ccm Lösung
1	0	7.24	70	10.63
	12	NaJ		10.63
	27			10.63
2	0	1.95	80	10.63
	12	NaJ		10.67
	27			10.50
3	0	3.006	75	10.60
	6	LiJ		10.60
	12			10.62
	27			10.62
4	0	6.20	75	10.60
	6	LiJ		10.67
	12			10.52
	27			10.69

### Ammonium-Polyjodide.

Wegen seiner vielfachen Ähnlichkeit mit den Alkalien wurde auch Ammonium auf seine Polyjodidbildung untersucht.

<sup>1</sup> Journ. Chem. Soc. 1879.

Es wurde wieder gesättigte Jodlösung mit trockenem, reinem Ammoniumjodid geschüttelt, und es konnte starke Abnahme des Jodtiter im Benzol festgestellt werden. Wie Tabelle 8 zeigt, geht der Titer von 10.90 bis auf 0.58 zurück. Die Einstellungsgeschwindigkeit des Gleichgewichtes ist hier, wie übrigens in allen Fällen, deutlich von der angewandten Menge Monojodid abhängig, also von der mit dem Benzol in Berührung kommenden Oberfläche, und von dem Abstände der Jodtension im Benzol vom Gleichgewicht.

Tabelle 8.  
NH<sub>4</sub>J-Zusatz zu verschieden starken Jod-Benzollösungen.

Dauer in Tagen	NH <sub>4</sub> J in g	Benzol in ccm	Jodtiter	
			vorher	nachher
6	6.06	90	10.9	5.60
9	6.06 + 1.56	90	5.60	0.60
13	6.06 + 1.56	90	0.60	<b>0.58</b>
8	1.0	50	19.0	1.60
22	1.0 + 0.2	50	1.60	0.95
26	1.0 + 0.2 + 1.8	50	0.95	0.60
50	1.0 + 0.2 + 1.8	50	0.60	<b>0.58</b>

Gleichgewichtstension = 0.58

Im Versuch 1 (Tabelle 8) war bei Anwendung von 6 g NH<sub>4</sub>J und einer gesättigten Lösung nach 6 Tagen schon die Hälfte Jod in das Monojodid gegangen und nach 9 Tagen das Gleichgewicht erreicht. In Versuch 2, wo nur 1 g NH<sub>4</sub>J angewendet wurde, und nur eine 1.90 starke Lösung benutzt wurde, ist nach 8 Tagen nur  $\frac{1}{5}$  des Jods in den Bodenkörper übergegangen und erst nach 26 Tagen wird das Gleichgewicht erreicht. Frische noch nicht jodierte Oberflächen beschleunigen natürlich ebenfalls die Reaktion.

Bei dem Jodtiter von 0.58 ist also Monojodid Bodenkörper neben einem Polyjodid, dessen Formel weiter festzustellen war. Dazu wurden drei Parallelversuche angesetzt (Tabelle 9), davon zwei mit gesättigten Jodlösungen aber verschiedenen Mengen Monojodid, während der dritte gleiche Mengen Monojodid wie der erste enthielt, aber eine nur halbgesättigte Jodlösung. Sie wurden bis zur Konstanz des Jodtiter geschüttelt.

Die Mengen waren so gewählt, dafs in zwei Flaschen (Versuch 1 und 2) genug Jod zur Bildung von Trijodid war, der Titer

aber über dem zuerst gefundenen Gleichgewicht bleiben mußte, so daß man berechnen konnte, ob die zum Trijodid nötigen Mengen vom Bodenkörper aufgenommen waren, während der dritte Versuch einen eventuell vorhandenen höheren Gleichgewichtspunkt zeigen sollte.

Tabelle 9.  
Beweis der Bildung von  $\text{NH}_4\text{J}_3$ .

Dauer in Tagen	Benzol in ccm	Jodtiter		m-atom $\text{J}_1$ vom Bodenkörper aufgen.
		vorher	nachher	
I. Am Boden 3.238 g = 22.1 mmol $\text{NH}_4\text{J}$ :				
8	50	9.61	7.09	12.6
22	46	7.09	3.36	17.17
28	42	3.36	2.76	2.50
100	40	2.76	0.76	8.05
				$\text{J}_1 = 40.32$
$\text{NH}_4\text{J} : \text{J}_2 = 22.1 : 20.2 = 1 : 0.91.$				
II. Am Boden 1.16 g = 8.0 mmol $\text{NH}_4\text{J}$ :				
8	50	4.80	3.88	4.60
22	46	3.88	2.61	5.80
28	42	2.61	2.28	1.55
100	38	2.28	1.15	4.25
				$\text{J}_1 = 16.20$
$\text{NH}_4\text{J} : \text{J}_2 = 8.0 : 16.2 = 1 : 1.01.$				
III. Am Boden 1.264 g = 8.7 mmol $\text{NH}_4\text{J}$ :				
8	50	9.61	9.02	2.85
22	46	9.02	6.90	9.70
28	42	6.90	6.64	1.20
34	38	6.64	6.15	1.90
100	32	6.15	5.88	0.80
				$\text{J}_1 = 16.45$
$\text{NH}_4\text{J} : \text{J}_2 = 8.7 : 8.23 = 1 : 0.94.$				

Aus den Versuchen Tabelle 9 geht hervor, daß sich Trijodid gebildet hat; die aufgenommene Jodmenge ist unter Berücksichtigung der zum Titrieren entnommenen Mengen von je 4 ccm berechnet. Die Reaktion verläuft wieder äußerst langsam. Nach 28 Tagen war sie in keinem der drei Fälle beendet; da nach 34 Tagen noch eine deutliche Jodabnahme zu konstatieren war, wurde noch 2 Monate länger geschüttelt, dann aber, da mit so verschiedenen Mengenverhältnissen derselbe Grenzwert, nämlich  $\text{NH}_4\text{J}_3$ , erreicht

worden war, dürfte die Bildung von  $\text{NH}_4\text{J}_3$  als erwiesen betrachtet werden.

Um den Dissoziationsdruck des  $\text{NH}_4\text{J}_3$  auch von oben her zu kontrollieren, und um nochmals zu prüfen, ob ein höheres Polyjodid als  $\text{NH}_4\text{J}_3$  existiert, stellten wir nach den Angaben von JOHNSON<sup>1</sup>  $\text{NH}_4\text{J}_3$  dar, indem man äquivalente Mengen  $\text{J}_2$  und  $\text{NH}_4\text{J}$  in wasserhaltigem Alkohol in der Hitze löste und stark abkühlte. Zwei Analysen der erhaltenen Kristalle durch Titration des Jods mit Thiosulfat in einer abgewogenen Menge der Substanz, die genau miteinander übereinstimmten, ergaben: 63% J statt 63.7%. Sehr schöne Kristalle und bessere Analysen erhielt man, wenn man eine in der Wärme gesättigte Jodlösung mit annähernd der berechneten Menge  $\text{NH}_4\text{J}$  erwärmte und langsam auf dem erkaltenden Wasserbade abkühlen liefs. Nach mehreren Stunden schieden sich schöne, grofse, blauschwarze Kristalle ab, deren optische Untersuchung auf das rhombische System schliesen liefs; eine genaue Untersuchung war nicht möglich, da die Kristalle unter dem Mikroskop ihr Jod verloren und sich vollständig veränderten. Mehrere Analysen ergaben übereinstimmend: 64% Jod statt theor. 63.7%. Von diesem  $\text{NH}_4\text{J}_3$  wurden dann einerseits, um seine Jodtension festzustellen, mehrere Portionen mit reinem Benzol einige Tage geschüttelt, wieder Benzol zugesetzt und geschüttelt; die erhaltenen Werte 0.55 und 0.56 (mit 0.01 n.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  titriert) stimmten mit dem früher gefundenen 0.58 genügend überein. Ferner wurde in mehreren Versuchen  $\text{NH}_4\text{J}_3$  mit jodgesättigter Benzollösung längere Zeit geschüttelt, ohne dafs eine Jodabnahme zu bemerken war. Spuren von Wasser verderben auch diese Versuche, weil  $\text{NH}_4\text{J}_3$  durch Wasser leicht zersetzlich ist; es wurden deshalb auch hier zugeschmolzene Flaschen angewendet.

Von Ammonium ist also nach diesen Versuchen bei 25° nur  $\text{NH}_4\text{J}_3$  beständig, und sein relativer Joddruck ist bei dieser Temperatur  $\frac{0.50}{10.94} = 0.053$  desjenigen des reinen Jods bei 25°.

Für die Flaschen wurde nach vielem Ausprobieren schlieslich nebenstehende Form gewählt, die folgenden Bedingungen entsprach: Die Flasche mufs für wiederholtes Abschmelzen und Öffnen einen langen Hals haben; dieser ist vor Verstopfung durch den Bodenkörper zu schützen.

---

<sup>1</sup> l. c.



Der bis auf den Boden reichende Einsatz wurde jedem Flaschenhals eingepafst und bestand aus einem dünnwandigen, unten geschlossenen Röhrechen, das oben zugespitzt war und beim Öffnen der Flasche leicht herausgezogen werden konnte.

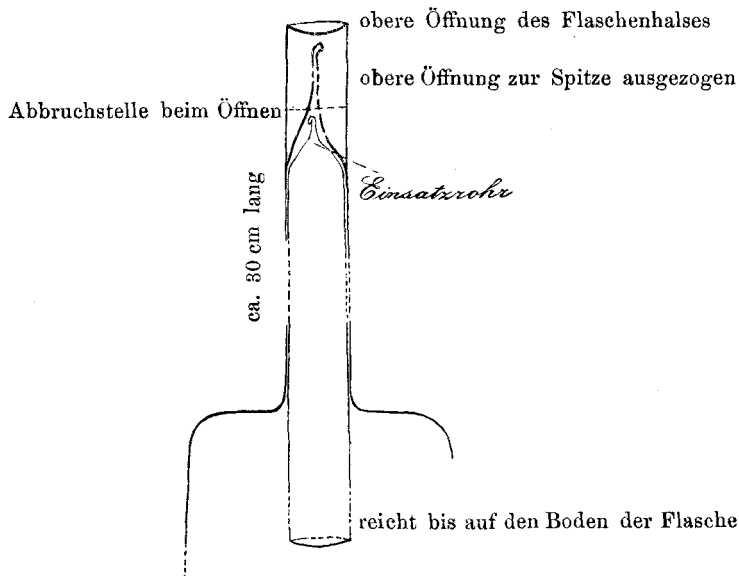


Fig. 1.

### Rubidium-Polyjodide.

$\text{RbJ}_3$  wurde nach den Angaben von WELLS<sup>1</sup> durch Auflösen von 5.5 g  $\text{RbJ}$  auf je 6 g Jod in wenig Wasser in der Hitze dargestellt. Beim Abkühlen auf Zimmertemperatur schieden sich, wie das auch WELLS beobachtet hat, stufenförmig angeordnete rhombische (also wohl mit  $\text{NH}_4\text{J}_3$  isomorphe) Kristalle ab, die bei der Analyse 53.6 % Jod statt 54.5 % ergaben. Unter dem Mikroskop waren Spuren von quadratischen Würfeln zu erkennen, die Jod einschlossen und wohl aus  $\text{RbJ}$  bestanden.

Es wurde nun einerseits  $\text{RbJ}_3$  mit reinem Benzol, andererseits jodgesättigte Benzollösungen mit großen Mengen  $\text{RbJ}$  geschüttelt. Tabelle 10 enthält die gefundenen Werte, die zeigen, daß man auf beiden Wegen zu demselben Wert für die Jodtension von  $\text{RbJ}_3$  gelangt. Sie beträgt, wie die Tabelle zeigt, 0.265, ist also nur halb so groß als die von  $\text{NH}_4\text{J}_3$ .

<sup>1</sup> Z. anorg. Chem. 1, 442.

Tabelle 10.  
Jod-Tension von  $\text{RbJ}_3$  gegen  $\text{RbJ}$ .

Dauer in Tagen	Angew. Menge Bodenkörper in g	Benzol in cem	cem Thios. 0.1 n. auf 1 cem	
			bei Beginn	am Ende
14	8.00 $\text{RbJ}$	65	10.8	0.27 <sup>1</sup>
20	6.00 „	30	10.9	0.25
30	0.78 „	65	0.85	0.266
34	3.2 „	45	3.15	0.27
14	1.6 $\text{RbJ}_3$	15	0.0	0.267
10	6.2 „	15	0.0	0.26

Mittel: 0.265

<sup>1</sup> Titriert mit 0.01 n. Thiosulfat.

Bei einem weiteren Versuch nahmen 4.13 g = 19.5 Mol  $\text{RbJ}$  ca. 4.4 g = 35 Atom Jod,  $\text{RbJ}_3$  entsprechend, auf.

Gerade beim Rubidium war die Reaktion so langsam, daß oft mehrere Tage konstant gebliebene Werte sich schließlich doch änderten, und viele Kontrollversuche nötig machten. Es kam hier vor, daß nach zwei Monaten die Jodaufnahme aufhörte, ohne eine vollständige Umwandlung in das Polyjodid bewirkt zu haben. Diese wurde erst erzielt, indem die Polyjodidklumpen mehrmals zerrieben und von neuem mit Jod geschüttelt wurden. Daran lag es, daß die Versuche hier weniger systematisch durchgeführt werden konnten.

Bei gesteigertem Jodzusatz zu  $\text{RbJ}_3$  ergab sich eine sehr gut ausgeprägte, immer wiederkehrende neue Jodtension dem Titer 6.90 entsprechend; die bei dieser Tension aufgenommene Jodmenge betrug stets mehr als ein Mol  $\text{J}_2$  pro Mol  $\text{RbJ}_3$ , so daß die Bildung von  $\text{RbJ}_7$  unter Überspringung von  $\text{RbJ}_5$  wahrscheinlich war.

Bei drei verschiedenen anderen Versuchen ergaben sich die Jodtensionen:

6.92 6.91 6.80, Mittel: 6.88.

Bei weiterem Jodzusatz steigt dann der Titer und macht wieder Halt bei den Werten:

7.97 7.76 7.86, Mittel: 7.89.

Die Bodenkörper unter diesen Jodtensionen wurden mehrfach analysiert und ergaben Werte zwischen  $\text{RbJ}_7$  und  $\text{RbJ}_9$ , so daß

die Jodtension 7.89 dem Gleichgewichte  $\text{RbJ}_7 : \text{RbJ}_9$  entspricht. Die weitere Jodaufnahme der analysierten Körper entsprach der Bildung von  $\text{RbJ}_9$ .

Beim Abbau des so erhaltenen  $\text{RbJ}_9$  mit Benzol wurde das erste Mol Jod bei den Tensionen entsprechend den Titern

7.85 8.20 7.88, Mittel: 7.96

abgegeben.

Die Werte stimmen schlechter überein, als in den anderen untersuchten Fällen. Dies wird sicherlich durch die erwähnte groÙe Trägheit ihrer Einstellung herbeigeführt, trotzdem sie sich deutlich als Haltepunkte bemerkbar machten, auch die nächste Tension blieb beim Abbau mit wiederholten Benzolzusätzen beim Titer 6.97 konstant, was mit dem früher erhaltenen Wert 6.88 genügend übereinstimmt. DaÙ diese zweite Tension dem Übergang von  $\text{RbJ}_7$  in  $\text{RbJ}_3$  entspricht, war nach allen bisher gemachten Erfahrungen zu vermuten; genaue Berechnungen waren hier deswegen nicht anzustellen, weil diese Versuche Monate lang gedauert hatten, wodurch wiederholtes Umfüllen in neue Flaschen nötig war, sobald nämlich die Hälse zu kurz geworden waren.

Es schien daher nötig, noch einen ausschlaggebenden Versuch zur Prüfung obiger Annahmen anzustellen. Zu diesem Zwecke wurden auf  $\text{RbJ}_5$  resp.  $\text{RbJ}_7$  resp.  $\text{RbJ}_9$  berechnete Mengen von  $\text{RbJ}$  und Jod in geschlossenen Röhren zusammengeschmolzen, die Röhren zertrümmert und der fein gepulverte Inhalt mit Benzol geschüttelt, nachdem Analysen verschiedener Portionen gleichmäßige Durchmischung der Schmelzen angezeigt hatten. Es stellten sich nach genügend langem Schütteln in den Flaschen mit  $\text{RbJ}_5$  und  $\text{RbJ}_7$  die Titer 6.95 resp. 6.93 ein, was im Einklang mit den früheren Resultaten beweist, daÙ  $\text{RbJ}_3$  ohne Bildung von  $\text{RbJ}_5$  in  $\text{RbJ}_7$  übergeht, also  $\text{RbJ}_5$  bei  $25^\circ$  nicht existiert.  $\text{RbJ}_9$  zeigt die Tension entsprechend dem Titer 8.18.

Der Mittelwert der Titer aus sämtlichen Bestimmungen ist somit für  $\text{RbJ}_7 : \text{RbJ}_3$  **6.95** und für  $\text{RbJ}_9 : \text{RbJ}_7$  **8.01**, entsprechend den relativen Jodtensionen 0.63 und 0.73.

Bemerkenswert war bei diesen letzten Versuchen, daÙ sich nicht sofort die Gleichgewichtskonzentration im Benzol einstellte, sondern erst eine bedeutend höhere, die dann bei mehrtägigem Schütteln auf die oben angegebenen Werte zurückging und nun konstant blieb. Dies beweist, daÙ die erstarrten Schmelzen von

Monojodid und Jod, woraus die Bodenkörper bestanden, die beiden Komponenten wesentlich noch unverbunden enthalten haben, offenbar weil bei der Schmelztemperatur das Gleichgewicht einer fast vollständigen Dissoziation entspricht, die sich auch in der Kälte noch einige Zeit erhält. Erst allmählich stellt sich der einer viel geringeren Dissoziation entsprechende kalte Gleichgewichtszustand her, wie das auch SACKUR<sup>1</sup> bei den Cu-Zn-Legierungen beobachtete. Die allgemeine Langsamkeit der Reaktionen fester Stoffe ist also auch für ihre Dissoziation maßgebend.<sup>2</sup>

### Cäsium-Polyjodide.

Aus dem Cäsiumjodid, das KAHLBAUM speziell für uns rein hergestellt hatte, wurde nach den Angaben von WELLS<sup>3</sup> Trijodid in sehr beständigen, prachtvollen Kristallen gewonnen; ferner das Pentajodid, das aber keine so guten Kristalle und auch etwas schwankende Analysen lieferte, wie das auch WELLS angibt. Beide Körper wurden mit Benzol geschüttelt und bei CsJ<sub>3</sub> der minimale Jodtiter von 0.0338 festgestellt. Es gelang, denselben Druck auch durch Schütteln von CsJ mit einer Benzollösung vom Titer 2.78 zu erhalten.

Sowohl CsJ<sub>3</sub> wie CsJ<sub>5</sub> wurden mit gesättigten Jod-Benzollösungen behandelt, wobei eine Jodaufnahme entsprechend der Bildung CsJ<sub>9</sub> festgestellt wurde, wie die folgenden Tabellen zeigen.

Tabelle 11.  
Jodaufnahme durch CsJ<sub>5</sub>.  
Am Boden 4.078 g = 6 mmol CsJ<sub>5</sub>.

Dauer in Tagen	Benzol in cem	Jodtiter	vom Bodenkörper aufgenommen
0	91	9.93	
3		8.27	
7		8.0	
12		7.7	
30		6.73	24 mmol J <sub>1</sub> *

$$\text{CsJ}_5 : \text{J}_1 = 6 : 24 = 1 : 4 \text{ entsprechend CsJ}_9.$$

\* Nach Abzug des zur Titration verbrauchten Jods.

<sup>1</sup> Habilitationsschrift (1905), Breslau.

<sup>2</sup> Siehe ABEGG, *Z. f. Elektroch.* 12 (1906), 433.

<sup>3</sup> *Z. anorg. Chem.* 1, 85.

Tabelle 12.  
Jodaufnahme durch CsJ<sub>3</sub>.  
Am Boden 6.82 g = 13.2 mmol CsJ<sub>3</sub>.

Dauer in Tagen	Benzol in ccm	Jodtiter	vom Bodenkörper aufgenommen	Bodenkörper Bruttoformel
0	50	10.32	23.5 m-atom. J <sub>1</sub>	CsJ <sub>4.78</sub>
60		5.62		
0	50	10.78	25.7 „	CsJ <sub>6.72</sub>
12		5.63		
0	50	10.53	22.2 „	CsJ <sub>8.4</sub>
8		6.03		
0	44	6.03	8.5 „	CsJ <sub>9.08</sub>
8		+ 2.77 g Jod 9.1		
0	42	9.1	2.0 „	CsJ <sub>9.18</sub>
6		+ 1 g Jod 10.4		

81.9 mmol J<sub>1</sub>  
auf 13.2 mmol CsJ<sub>3</sub>  
CsJ<sub>3</sub> : J<sub>1</sub> = 13.2 : 81.9 = 1 : 6.2

Tabelle 13.  
Abbau von CsJ<sub>9</sub>.  
Am Boden 11.83 g = 9.27 mmol CsJ<sub>9</sub>.

Dauer in Tagen	Benzol in ccm	Jodtiter		vom Bodenkörper abgeb. m-atom. J <sub>1</sub>	Bruttoformel d. Bodenkörpers
		vorher	nachher		
6	30	4.4	5.65	3.7	CsJ <sub>8.6</sub>
2	12	0	5.63		
2	15	0	5.65		
2	15	0	5.63		
2	15	0	5.62		
2	15	0	5.62		
4	15	0	2.7	40.5	CsJ <sub>4.2</sub>
2	15	0	1.69	4.05	CsJ <sub>3.8</sub>
14	10	0	1.69	5.9	CsJ <sub>3.2</sub>
4	10	0	1.68		
5	38	0	0.62*		

\* Dieser Titer entsprach noch nicht dem Gleichgewicht. Vermutlich war noch nicht alles CsJ<sub>9</sub> zersetzt, aber doch auch schon CsJ entstanden. Der Versuch verunglückte, so daß die Einstellung des CsJ : CsJ<sub>9</sub>-Gleichgewichts hier nicht mehr konstatiert werden konnte.

Tabelle 14.

Abbau von  $\text{CsJ}_9$ .  
4.96 g  $\text{CsJ}_9$  am Boden.

Dauer in Tagen	Benzol in ccm	Jodtiter		
		vorher	nachher	
5	10	5.1	5.7	} Mittel 5.65
2	8	4.4	5.63	
6	10	4.4	5.65	
2	15	2.9	5.63	
2	8	0.0	5.64	
2	8	0.0	5.65	
2	8	0.0	5.42	
6	5	0.0	4.12	

In dem einen Falle (Tabelle 11) war gleich von Anfang an soviel Jodlösung hinzugefügt worden, daß die Lösung, nachdem die für  $\text{CsJ}_9$  nötige Menge herausgenommen war, noch über dem Gleichgewichte lag, in den beiden anderen Fällen (Tabelle 12 und 13) stellte sich bei mehreren Jodzusätzen ein Titer ein, der um weniger als 1% um den Mittelwert 5.63 schwankt. Dieser entspricht einer Lösung, die mit  $\text{CsJ}_9$  im Gleichgewicht ist, wie durch den Abbau (Tabelle 14) sichergestellt wurde; und daß er gleichzeitig  $\text{CsJ}_3$  entspricht, geht aus Tabelle 12 mit ebenso großer Sicherheit hervor.

Es steht hiernach fest, daß unter dem Jodtiter 0.0338  $\text{CsJ}$  mit  $\text{CsJ}_3$  und unter 5.63  $\text{CsJ}_3$  mit  $\text{CsJ}_9$  im Gleichgewicht ist. Außerdem findet sich beim Abbau von  $\text{CsJ}_9$  (Tabelle 13) noch ein Haltepunkt des Titers bei 1.69, der sich auch (zu 1.68) einstellte, als das auf nassem Wege nach WELLS und WHEELER<sup>1</sup> bereitete  $\text{CsJ}_5$  mit Benzol längere Zeit geschüttelt wurde. Man könnte also denken, daß mit der Verbindung  $\text{CsJ}_5$  diese Tension zusammenhängt, und sie sich beim Abbau von  $\text{CsJ}_9$  einstellen müßte, sobald  $\text{CsJ}_9$  aufgebraucht ist; es bliebe dann nur auffällig, daß dieses Pentajodid sich nicht regelmäÙig beim Jodieren von  $\text{CsJ}_3$  bildet, welches ja in Tabelle 12 direkt in  $\text{CsJ}_9$  übergeht. Man könnte das durch bevorzugte Bildung von  $\text{CsJ}_9$  bei fehlenden Keimen von  $\text{CsJ}_5$  plausibel machen. Nun müßte aber nach OSTWALD<sup>2</sup> aus thermodyna-

<sup>1</sup> Z. anorg. Chem. 2 (1892), 255.

<sup>2</sup> Lehrbuch d. allgem. Chemie, 2. Aufl. II, 2, S. 538.

mischen Gründen zwischen den Tensionen der Jodierungsstufen folgende Beziehung bestehen:

$$2 \log P_{\text{CsJ}_9, \text{CsJ}_5} + \log P_{\text{CsJ}_5, \text{CsJ}_3} = 3 \log P_{\text{CsJ}_9, \text{CsJ}_3}.$$

Setzt man hierin

$$P_{\text{CsJ}_9, \text{CsJ}_3} = 5.63, P_{\text{CsJ}_5, \text{CsJ}_3} = 1.69,$$

so berechnet sich

$$P_{\text{CsJ}_9, \text{CsJ}_5} = 10.3.$$

Dieser Wert scheint also angesichts der Tabelle 11 ausgeschlossen; denn hier wird  $\text{CsJ}_5$  unter erheblich kleineren Jodtitern als 10.3 (nämlich bis herab zu 6.7) zu  $\text{CsJ}_9$  jodiert. Nun ist aber nach den Erfahrungen beim Rb-Polyjodid möglich, daß das Präparat nach WELLS und WHEELER noch gar kein Individuum war, d. h. sich noch im Dissoziationszustand in Gestalt einer Mischung von  $\text{CsJ}_3 + \text{J}_2$  befand. Dafür spricht schon die Angabe dieser Autoren, daß dieses Präparat Joddampf ebenso schnell wie reines Jod abgibt, während es nach dem Gleichgewichtstiter 1.69 nur etwa 0.154 der Tension des reinen Jods haben könnte. Mit dieser Deutung sind alle unsere Resultate im Einklang.

Die Existenz einer Jodierungsstufe zwischen  $\text{CsJ}_3$  und  $\text{CsJ}_9$  wurde auch erwiesen, indem  $\text{CsJ}_3$  mit Jod-Benzollösung vom ungefähren Titer 6 geschüttelt auf den konstanten Titer 1.71 herabging. Alle diese Versuche erweisen allerdings nicht, ob die Zwischenstufe  $\text{CsJ}_5$  oder vielleicht  $\text{CsJ}_7$  ist. Infolge der großen Trägheit, mit der sich diese Zwischenstufe bildet, wurde die Untersuchung in diesem Punkte nicht zu Ende geführt.

Es existieren also bei 25° folgende festen Alkali-Polyjodide:

	$\text{J}_3$	$\text{J}_5$	$\text{J}_7$	$\text{J}_9$
Li	—	—	—	—
Na	—	—	—	—
K	—	—	$\text{KJ}_7$	—
$\text{NH}_4$	$\text{NH}_4\text{J}_3$	—	—	—
Rb	$\text{RbJ}_3$	—	$\text{RbJ}_7$	$\text{RbJ}_9$
Cs	$\text{CsJ}_3$	$(\text{CsJ}_5 \text{ oder } \text{CsJ}_7)$		$\text{CsJ}_9$

Die oben (meist in 0.1 n. Thiosulfattiter) gefundenen Werte liefern nach Umrechnung in relative Jodtensionen folgende Zusammenstellung:

$\text{CsJ}_3$	: $\text{CsJ}$	= 0.00331
$\text{RbJ}_3$	: $\text{RbJ}$	= 0.0256
$\text{NH}_4\text{J}_3$	: $\text{NH}_4\text{J}$	= 0.053
$\text{CsJ}_5$ (od. $\text{CsJ}_7$ )	: $\text{CsJ}_3$	= 0.155
$\text{CsJ}_9$	: $\text{CsJ}_3$	= 0.514
$\text{KJ}_7$	: $\text{KJ}$	= 0.611
$\text{RbJ}_7$	: $\text{RbJ}_3$	= 0.63
$\text{RbJ}_9$	: $\text{RbJ}_7$	= 0.732
$\text{CsJ}_9$	: $\text{CsJ}_5$	= 0.94 ber. <sup>1</sup>
Jod		= 1.

Die hier angewandte Methode empfiehlt sich besonders zur Aufsuchung solcher Verbindungen, die durch hohe Temperaturen soweit zerfallen, daß sie sich bei der thermischen Analyse (siehe Teil III) nicht mehr auffinden lassen. Sie würde sich z. B. auch für die Untersuchung der Polysulfide, die soeben auf andere wohl weniger bequeme Weise von W. BILTZ und WILKE-DÖRFURT<sup>2</sup> ausgeführt ist, oder der Polyborate<sup>3</sup> eignen.

#### Konzentrierte Lösungen von Jod und Jodkalium in Wasser.

Die bei der Untersuchung der Kalium-Polyjodide auftretenden Störungen infolge des Eindringens von Wasser in die Flaschen veranlaßten uns, die Löslichkeit von Jod in sehr konzentrierten Jodkaliumlösungen und die von KJ in starken Jodlösungen zu untersuchen, um das Optimum der Polyjodidbildung in der Lösung, d. h. den größten Wert des Verhältnisses J:KJ festzustellen und die Konzentration an Jod und Jodkalium, die diesem Verhältnis entspricht.

Bei den großen Mengen von KJ und Jod, die bei den Benzolversuchen immer angewendet wurden, konnten geringe Wassermengen, wie sie durch den Stopfen in die Flaschen eindringen, nur gesättigte Lösungen bilden.

Schon DOSSIOS und WEITH<sup>4</sup> haben im Jahre 1869 festgestellt, daß die Löslichkeit von J in Jodkaliumlösungen mit zunehmenden KJ-Gehalt stark zunimmt. Für verdünnte KJ-Lösungen von 0.1

<sup>1</sup> Für  $\text{CsJ}_9 : \text{CsJ}_7$  würde sich ergeben = 5.6 also viel über Joddruck!

<sup>2</sup> *Z. anorg. Chem.* **48** (1906), 297.

<sup>3</sup> AUERBACH, *Z. anorg. Chem.* **37**, 353; P. MUELLER, Dissert. Breslau.

<sup>4</sup> DAMMER, Handbuch.



bis 0.005 n haben dann NOYES und SEIDENSTICKER<sup>1</sup> gefunden, daß das Verhältnis J:KJ konstant und kleiner als 1J<sub>2</sub>:1KJ ist, was mit den Resultaten von JAKOWKIN<sup>2</sup> übereinstimmt, der für diesen Konzentrationsbereich eine gut stimmende Dissoziationskonstante für KJ<sub>3</sub>  $\rightleftharpoons$  KJ + J<sub>2</sub> berechnen konnte.

BRUNER<sup>3</sup> hat die Angaben von DOSSIOS und WEITH bestätigt und festgestellt, daß das Verhältnis J:KJ eine Funktion der KJ-Konzentration ist und zwar gleichsinnig mit dieser wächst.

Seine Zahlen, sowie die von DOSSIOS und WEITH beziehen sich auf 0.06 bis 0.745 n. KJ-Lösungen; wir haben KJ-Lösungen von 1.9 bis 5.5 n. untersucht und solche, die KJ als Bodenkörper hatten und wechselnde Mengen Jod enthielten. Die Tabelle 15 zeigt die erhaltenen Werte, die ersten sind von BRUNER, WEITH und DOSSIOS, aber auf Normalität umgerechnet, um ihre Werte, die teils in Prozentgehalt in Gramm, teils in Normalität angegeben waren, mit den unsrigen vergleichbar zu machen:

Tabelle 15.  
Löslichkeit von Jod in KJ-Lösungen.

Nr.	n. KJ	n. J-Atome	KJ: J	
1	0.06	0.06	1:1	BRUNER
2	0.12	0.125	1:1.04	
3	0.24	0.25	1:1.04	
4	0.36	0.39	1:1.08	
5	0.48	0.545	1:1.08	
6	0.60	0.7	1:1.16	
7	0.665	0.78	1:1.17	DOSSIOS u. WEITH
8	0.718	0.88	1:1.23	
9	0.765	0.95	1:1.24	
10	1.91	3.29	1:1.72	HAMBURGER
11	2.85	5.45	1:1.92	
12	4.51	11.52	1:2.55	
13	5.36	17.12	1:3.19	
14	5.55	17.16	1:3.1	

Die Löslichkeitsbestimmungen wurden so ausgeführt, daß Jodkaliumlösungen verschiedener Konzentrationen mit Jod gesättigt und ihr Jodgehalt titriert wurden. Zu diesen wurde dann, um Punkte

<sup>1</sup> l. c.

<sup>2</sup> l. c.

<sup>3</sup> *Zeitschr. phys. Chem.* **26**, 150.

Tabelle 16.

Löslichkeit von KJ in Jodlösungen.

n. KJ	n. J-Atome	KJ : J
6.15	0.00	
6.23	3.64	1 : 0.585
6.40	11.11	1 : 1.735
6.36	13.16	1 : 2.07
6.33	13.2	1 : 2.08
6.24	17.03	1 : 2.73

der KJ-Sättigungskurve zu erhalten, KJ im Überschuss hinzugefügt. Die Lösungen waren tief dunkelblau und zeigten perlmuttartigen Schimmer; sie waren vollkommen undurchsichtig, so dass mit dem Auge nie festgestellt werden konnte, ob Bodenkörper vorhanden war. Die spezifische Gewichtsbestimmung der Lösung 1:3.10 (Tabelle 15, Nr. 14) ergab den außerordentlich hohen

Gegenseitige Löslichkeitsbeeinflussung von Jod und Jodkalium in Wasser.

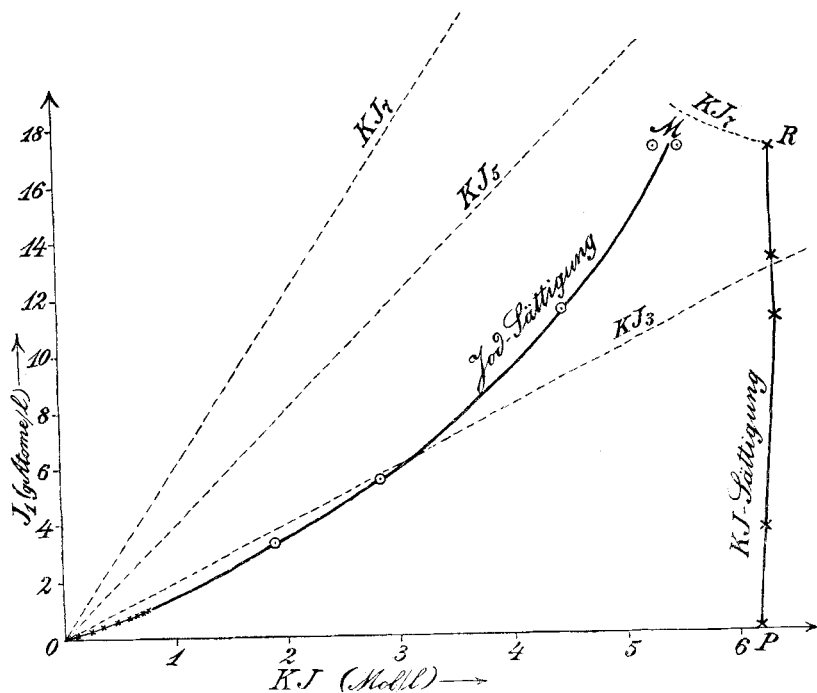


Fig. 2.

Wert von 2.75. Zur Titration wurde 1 ccm mittels einer für Aufnahme geeichten Pipette in einen 10 ccm-Kolben gebracht und nach Hinzufügen einer abgewogenen Menge Jodkalium, um das Ausfallen von Jod zu verhindern, mit Wasser aufgefüllt. Dazu ist bei an Jod sehr konzentrierten Lösungen, wie aus der Kurve ersichtlich, oft viel mehr KJ nötig, als die Lösung enthält. So z. B. im extremen Falle 13 war durch Verdünnen auf das 10fache Volumen die Lösung 1.71 n. an Jod und 0.54 n. an KJ. Eine 1.71 n. Jodlösung ist aber nur in einer an Jodkalium ca. 1.5 n. Lösung möglich. Es mußte also mindestens doppelt so viel Jodkalium hinzugefügt werden, als die Lösung vorher enthielt, um das Ausfallen von Jod zu verhindern.

Titriert wurde dann in 1 ccm dieser Lösung zuerst das Jod mit Thiosulfat und dann das gesamte Jodion mit Silbernitrat. Es wurden immer mehrere Titrationsen von jeder Lösung gemacht und gute Übereinstimmung gefunden. Der Jodgehalt war direkt aus dem verbrauchten  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  berechenbar, also recht genau bestimmbar. Die KJ-Konzentration berechnete sich aus der Anzahl Mol verbrauchten  $\text{AgNO}_3$  (Mol. verbr. Thios. + Mol. zugefügten KJ).

Die Versuchsfehler liegen hier einerseits in der Pipettierung von so ungeheuer konzentrierten Lösungen, wo schon dadurch, daß man nicht nur bis zur Marke aufsaugt, sondern etwas höher und dann abfließen läßt, die Benetzung über die Marke einen merklichen Fehler bedingt. Andererseits liegen sie für die Jodkaliumbestimmungen in dem Umstande, daß sie als Differenz der zwei großen Zahlen: Gesamt-Jodionkonz. — (Jodkonz. + hinzugewogenes Jodkalium) bestimmt wird. Anwendung von geeigneten Pipetten und Bestimmung von J und KJ in getrennten Portionen hätten diese Fehler stark reduziert; da es für unseren Zweck aber nur auf einen Überblick über die Verhältnisse ankam, so begnügten wir uns mit den bei sorgsamem Arbeiten auf obige Weise erhaltenen Resultaten.

Tabelle 16 enthält die Löslichkeit von Jodkalium in verschiedenen konzentrierten Jodlösungen bei 25°.

Zunächst bestimmten wir die Löslichkeit von KJ in Wasser; die vorhandenen Bestimmungen von MULDER und von DE COPPET<sup>1</sup>, die Gramm KJ in 100 g Wasser angeben, waren nicht verwendbar, da wir die Normalität einer gesättigten Lösung kennen mußten. Aus alten spezifischen Gewichtsbestimmungen starker Jodkaliumlösungen

<sup>1</sup> LANDOLDT BÖRNSTEIN, III. Aufl., S. 545.

von KREMERS<sup>1</sup> und den Zahlen von MULDER berechnete sich eine mit der von uns gefundenen gut übereinstimmende Löslichkeit.

Eine bei 25<sup>o</sup> gesättigte KJ-Lösung ist danach 6.15 n. an KJ, enthält also 1002 g im Liter Lösung.

Tragen wir die Werte der Tabellen in ein Koordinatensystem ein (Kurve S. 428), dessen Abzissen den KJ-Gehalt und dessen Ordinaten den Jodgehalt der Lösungen bedeuten, so stellt die Kurve *OM* die Löslichkeitskurve von Jod bei steigendem Zusatz von Jodkalium und *PR* die Löslichkeitskurve von Jodkalium bei steigendem Zusatz von Jod dar. Längs *OM* ist Jod Bodenkörper, längs *PR* Jodkalium. Von der Kurve *MR* ist nur der Punkt *R* bestimmt, der übrige Verlauf hypothetisch.

Die einzige oben von uns festgestellte Verbindung von Jod und KJ ist  $KJ_7$ . Da das Zusammensetzungsverhältnis der Lösung den diesem Bodenkörper entsprechenden Wert  $KJ : J_1 = 1 : 6$  in der Nähe der gemeinsamen Sättigung nicht entfernt erreicht, so befindet sich bei 25<sup>o</sup>  $KJ_7$  — als Doppelsalz aufgefaßt — in seinem Umwandlungsintervall, es ist ohne, und zwar großen, Überschufs einer seiner Komponenten in Berührung mit Wasser nicht beständig, sondern spaltet Jod ab.

Wie die Tabellen und die Kurve zeigen, liegt die Zusammensetzung der jodgesättigten Lösungen bis über 3 n. KJ unterhalb der Formel  $KJ_3$  und bleibt selbst bis in die Nähe der KJ-Sättigung noch weit unter  $KJ_7$ . Ganz im Anfang schneidet die Jodkurve natürlich einmal sämtliche punktiert eingezeichneten Linien für die Verhältnisse  $KJ_3$ , wie  $KJ_5$  und  $KJ_7$ , da für  $KJ = 0$  die Löslichkeit *J* einen endlichen wenn auch sehr kleinen Wert, nach NOYES und SEIDENSTICKER<sup>2</sup> 0.00134 n., besitzt.

Auffallend vom molekulartheoretischen Standpunkt ist die verschwindend kleine Löslichkeitsbeeinflussung des KJ durch Jod. Man ist versucht zu denken, daß die Konstanz des Löslichkeitsproduktes  $(K) \cdot (J)$  in der KJ-gesättigten Lösung eine starke Erhöhung der *K*-Konzentration verlangen sollte, wenn durch Jodzusatz *J*-Ionen in Polyjodid-Ionen verwandelt werden. Zur Erklärung müßte man annehmen, daß  $KJ_3$  resp. die anderen in der Lösung nebeneinander sich bildenden Polyjodide viel stärker als KJ ionisiert wären, oder daß die Änderung des Lösungsmittels durch die Zusätze ent-

<sup>1</sup> *Pogg. Ann.* **108** (1859), 115.

<sup>2</sup> *Zeitschr. phys. Chem.* **27**, 359.

sprechend Löslichkeitsvermindernd einwirkt. Die erstere an sich nicht un plausible Deutung steht aber im Widerspruch mit Befunden von Dawson<sup>1</sup>, der für die Polyjodide geringere Ionisation als für Monojodid fand. Für den letzten auf der KJ-Kurve bestimmten Punkt wurde durch Schütteln mit Benzol die Jodtension gleich dem Gleichgewicht  $KJ_7 : KJ$  festgestellt. Es ist also hier außer KJ noch  $KJ_7$  Bodenkörper, d. h. hier schneidet die Löslichkeitskurve von  $KJ_7$  diejenige von KJ. Wo die  $KJ_7$ -Kurve die J-Kurve schneidet, ist nicht festgestellt worden, da dies von unserem Ziel zu weit abgeführt hätte. Doch erscheint es lohnend, die phasentheoretische Untersuchung des Systems  $KJ + J$  in dieser Richtung und für verschiedene Temperaturen noch weiter zu verfolgen. Wenn überhaupt bei erreichbarer Temperatur, so dürfte erst erheblich unterhalb 25°  $KJ_7$  aus dem Umwandlungsintervall in das Gebiet der Stabilität gelangen.

#### Erstarrungskurven von Jod-Jodkaliumgemischen.

Die Aufnahme der Schmelz- und Erstarrungskurven von wechselnden Mengen der Bestandteile ist eine weitere Methode<sup>2</sup> zur Entdeckung fester Verbindungen, die besonders von Roozeboom, Tammann und ihren Mitarbeitern mit Erfolg benutzt wurde.

Wir benutzten auch diese Methode für einige Fälle in folgender Weise:

Abgewogene Mengen von Jod und Jodkalium wurden in einem in der Mitte etwas verengten Rohr innig gemischt, und ein mit Asbestwolle umwickeltes Thermometer so hineingesteckt, daß der Asbestpfropfen auf der Verengung der Röhre aufsafs, um das Verdampfen von Jod zu hindern. Die beim Erhitzen in den Asbestpfropfen destillierende Jodmenge war im Verhältnis zu seiner Gesamtmenge zu vernachlässigen, da immer 20—30 g Substanz angewendet wurden. Die Erhitzung geschah in einem großen Sandbade, das gut mit Asbestpapier umwickelt war, um die Abkühlung möglichst zu verlangsamen. Die Röhre mit der Schmelze wurde mittels eines Korkstopfens in ein weiteres Rohr eingesetzt, um sie mit einem Luftmantel zu umgeben, und dieses bis zum Rande in

<sup>1</sup> *Centrbl.* 1991 I, 214.

<sup>2</sup> Kremann, der sie ebenfalls mehrfach benutzte und *Ber. deutsch. chem. Ges.* 39 (1906), 1023 meint, daß es die einzige sei, hat die auch sehr allgemeine oben angewandte Tensionsmethode jedenfalls übersehen.

das Sandband vergraben und mit Asbestpappe zugedeckt. Die Temperatur wurde mit einem einfachen, in ganze Grade geteilten Thermometer gemessen, bei dem Ablesen mit der Lupe  $0.1^\circ$  noch gut zu schätzen erlaubte. Die Abkühlung im Sandbade wurde messend verfolgt. Die Schmelze wurde während des Erstarrens mit dem Thermometer oder einem Rührer aus starkem Platindraht, der um das Thermometer gewickelt war, gerührt; trotzdem traten immer mehr oder weniger starke Unterkühlungen ein. Die Temperatur wurde jede halbe oder ganze Minute notiert und jede Kurve dreimal aufgenommen, wobei recht gut übereinstimmende Werte für die Knickpunkte erhalten wurden. Die Dauer der Erstarrung des Eutektikums betrug oft bis  $\frac{1}{2}$  Stunde, während vor- und nachher die Temperatur pro Minute um  $\frac{1}{2}^\circ$  gesunken war. Im folgenden sind die Zahlen von zwei Versuchen angeführt:

1. Gehalt: 22.3 Mol % KJ.

Zeit in Min.	Temp. in $^\circ$	Zeit in Min.	Temp. in $^\circ$	Zeit in Min.	Temp. in $^\circ$	Zeit in Min.	Temp. in $^\circ$
0	94	11	83.5	22	81.3	33	81
1	93.2	12	83	23	81.3	34	80.7
2	92.2	13	82.1	24	81.3	35	80.5
3	91	14	81.5	25	81.3	36	80.2
4	90.2	15	81	26	81.3	37	80
5	89.2	16	80.9	27	81.3	38	79.7
6	88.2	17	81.1	28	81.3	40	78.7
7	87.2	18	81.3	29	81.3	42	77.5
8	86.2	19	81.5	30	81.3	44	75
9	85.2	20	81.3	31	81.3	46	72
10	84.2	21	81.3	32	81.3	47	69.5

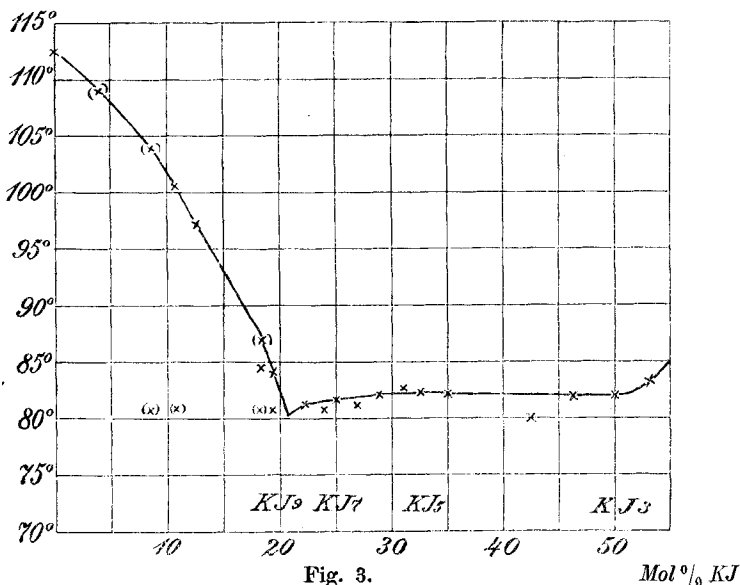
2. Gehalt: 11.1 Mol % KJ.

0	113	15	99.5	30	95.2	45	81.5
1	112	16	99.7	31	94.7	46	81
2	111	17	100.2	32	94	47	80.5
3	110	18	100.2	33	93.5	48	80.2
4	109.2	19	100	34	92.7	49	80.2
5	108.2	20	99.7	35	91	50	80.5
6	107.3	21	99.5	36	90.5	51	80.6
7	106.2	22	99.2	37	89.2	52	80.7
8	105.5	23	99	38	88.5	53	80.5
9	104.7	24	98.5	39	87.5	54	80
10	103.9	25	98	40	86.9	55	79.7
11	102.9	26	97.5	41	85.9	56	78.5
12	101.2	27	97	42	84	57	77.9
13	101.2	28	96.5	43	83.2	58	76.5
14	100.2	29	96	44	82.	59	75

Die Zahlen zeigen in Versuch 1 einen scharfen Haltepunkt bei  $81.3^\circ$ , der auch bei zwei weiteren Versuchen mit derselben Schärfe

ausgeprägt war. Versuch 2 zeigt zwei Haltepunkte bei  $100.2^{\circ}$  und ca.  $80.5^{\circ}$ , die gleichfalls in mehrmaligen Bestimmungen bis auf wenige Zehntel Grad wiederkehrten. Das aus sämtlichen Versuchen zusammengestellte Schmelzdiagramm (Kurve 3) zeigt, daß zuerst, entsprechend der Theorie, eine Schmelzpunktniedrigung des Jods auftritt. Die in diesem Intervall aufgenommenen Kurven, zu denen auch die von Versuch 2 gehört, zeigen die im Diagramm verzeichneten zwei Knickpunkte beim Anfang- und Endpunkt der Erstarrung.

Schmelzpunkte von Jod-Jodkaliumgemischen.



Das Eutektikum liegt bei ca.  $80.5^{\circ}$ . Die Zusammensetzung der Schmelze, die dem Eutektikum entspricht, ist etwas jodärmer als  $KJ_9$ , was auf die Nichtexistenz dieser Verbindung hindeutet. Wäre überhaupt keine Verbindung zwischen  $KJ$  und  $J$  vorhanden, so müßte jetzt der aufsteigende Ast der Schmelzkurve von  $KJ$  beginnen; dafür sind zwar keine Anzeichen vorhanden, es zeigt sich aber auch kein ausgeprägtes Maximum, sondern alle Schmelzen mit steigendem Jodkaliumgehalt erstarren bei konstanter Temperatur, die von dem früher gefundenen Eutektikum bei  $80.5^{\circ}$  nach und nach etwas ansteigt, bis sie kurz hinter  $KJ_7$ , entsprechenden Gemischen deutlich etwas über  $82^{\circ}$  liegt. Nur bei der letzten untersuchten Schmelze mit dem größten Jodkaliumgehalt wurde  $83^{\circ}$  gefunden.

In der folgenden Tabelle und in der Kurventafel Fig. 3 konnten wir aufser unseren (H) auch eine Reihe von Bestimmungen (K) aufnehmen, die Hr. J. KOPPEL-Berlin unabhängig von uns gemacht hatte, ehe er erfuhr, dafs wir damit bereits beschäftigt waren. Wie man sieht, stehen sie mit den unseren in fast absoluter Übereinstimmung. Die Kurvenpunkte, die von uns beiden bestimmt wurden, sind in ( ) gestellt.

	KJ Mol.-%	Gef. %	Schmelzp. (Anfangsp.)	Haltep. (Eutekt.)
K.	0	0	112°	—
H.	0	0	112.5	—
K.	3.9	2.6	109.1	—
K.	8.5	5.7	104	80.9
K.	10.8	7.4	100.6	80.6
H. V	11.1	7.5	100	80.7
H. I	12.6	8.6	97	nicht beob.
H. VI	18.5	12.9	84.5	80.8
K.	18.5	12.9	87	80.7
H. IX	19.4	13.6	84	80.8
H. VII	22.3			81.3
H. III	24.2		sehr starke Unterkühlung	[80.5]
H. XVI	25.0			81.3
H. II	27.3		sehr geringe Mengen	[81]
H. VIII	28.4			82
H. XVII	31.0			82.5
H. XIII	32.4			82.2
H. XV	35			82
H. XI	42.6			(80)
H. IV	45.7			81.9
H. XII	50.0			82
H. XIV	53.0			83.2

Weitere Schmelzen wurden bisher nicht untersucht, weil, wie Versuche im zugeschmolzenen Rohr gezeigt hatten, diese erst bei viel höheren Temperaturen schmelzen, so dafs im offenen Rohr das Jod wegdampfen würde. Es sind also Anzeichen dafür vorhanden, dafs hier die Jodkaliumschmelzkurve anzusteigen beginnt.

KREMANN<sup>1</sup> hat nun in ausgedehnten Untersuchungen über die Schmelzen dissoziierender Verbindungen festgestellt, dafs ihre Schmelzkurven ein mehr oder weniger abgeflachtes Maximum zeigen, das dadurch erklärlich ist, dafs die Dissoziationsprodukte Schmelzpunkt erniedrigend wirken. Er hat Fälle beobachtet, wo die Schmelzkurve der chemischen Verbindung durch die gerade Ver-

<sup>1</sup> *Monatsh.* 12 (1904), 15.



bindungslinie der beiden Eutektika dargestellt wird; auch findet er oft um weniger als  $1^\circ$  voneinander entfernt liegende Eutektika. So liegen beim Gemisch Trinitrobenzol + Naphthalin die Eutektika bei  $71$  und  $72^\circ$ , beim m. Dinitrolool + Naphthalin liegt das eine Eutektikum bei  $50.3^\circ$ , das andere bei  $50.5^\circ$  und das Maximum bei  $50.8^\circ$ .

Analog dürfen wir annehmen, daß in unserem Falle  $80.5^\circ$  und  $82^\circ$  die Eutektika sind und das Maximum infolge der starken Dissoziation der Schmelze so sehr erniedrigt ist, daß der Beginn der Erstarrung nur wenig über dem eutektischen Punkt liegt und deshalb nicht deutlich als zweiter Knickpunkt der Erstarrungskurven wahrnehmbar wird. Über das Vorhandensein eines bestimmten Polyjodides in der Schmelze geben deshalb die Kurven keinen genauen Aufschluß. Sie stehen jedoch mit den Resultaten der Tensionsbestimmungen im besten Einklang, insofern  $KJ_7$  zwischen den beiden Eutektika liegt und die Schmelze, deren Kurventabelle durch Versuch 1 gegeben ist und die nahezu der Zusammensetzung  $KJ_7$  entspricht, einen ganz besonders gut ausgeprägten Erstarrungspunkt bei  $81.3^\circ$  zeigt. Es liegen also alle Anzeichen für das Vorhandensein von  $KJ_7$  auch hier vor, um so mehr, wenn man bedenkt, wie stark diese schon bei  $25^\circ$  dissoziierende Verbindung bei ca.  $80^\circ$  gespalten sein muß.

Jedenfalls ist aus den Kurven ersichtlich, daß Jod und  $KJ$ -Gemische nicht unterhalb  $80^\circ$  schmelzen können.

Damit sind die Schmelzpunktsbestimmungen von JOHNSON<sup>1</sup> und WELLS<sup>2</sup> für ein  $KJ_3$ , die dessen Schmelzpunkt bei  $45$  resp.  $38^\circ$  angeben, als falsch erkannt. Sie sind zweifellos durch Wassergehalt entsteht; wir beobachteten sogar bei reinem aus Wasser auskristallisierenden Präparat schon bei ca.  $30^\circ$  Schmelzung in der Kapillare.

In der Tat kann man durch bloßes Behauchen eines Jodkalium-Jodgemisches seinen Schmelzpunkt von  $80$  auf  $40^\circ$  und tiefer herunterdrücken.

Die Erstarrungskurven von  $RbJ_9$  zeigen einen Schmelzpunkt von  $81.3^\circ$ , der sich bei zwei Versuchen sehr scharf einstellte. Erstarrungskurven von Cäsiumpolyjodiden wurden nicht aufgenommen, jedoch weist die Angabe von WELLS, daß alle künstlichen Gemische von der Zusammensetzung  $CsJ_4$  bis  $CsJ_9$  durchweg bei der gleichen Temperatur von  $73^\circ$  schmelzen, darauf hin, daß dort die Verhältnisse ähnlich liegen, wie beim Kalium. Der Ansicht

<sup>1</sup> Journ. Chem. Soc. 1877 I, 249.

<sup>2</sup> Z. anorg. Chem. 1, 442.

von WELLS<sup>1</sup>, es sei höchst merkwürdig, daß dieser Schmelzpunkt bei 73° liege, also niedriger als der von CsJ<sub>3</sub> und Jod, können wir heute natürlich nicht mehr beistimmen, da wir wissen, daß ein Eutektikum immer niedriger schmelzen muß als seine Bestandteile.

Von Interesse ist auch, die Schmelzpunktserniedrigung des Jods durch den Jodidzusatz mit der nach VAN'T HOFF berechenbaren zu vergleichen. Die Molarerniedrigung  $E$  des Jods beträgt, da sein Schmelzpunkt in absoluter Temperaturzählung 386°, seine Schmelzwärme 11.7 cal./g beträgt

$$E = \frac{2 \cdot 386^2}{1000 \cdot 11.7} = 25.4^\circ$$

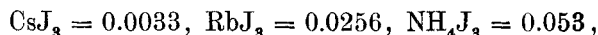
für 1 Mol gelösten Stoffes in 1000 g =  $\frac{1000}{254} = 4$  Mol J<sub>2</sub>. Es ergeben sich daraus für die Schmelzpunktserniedrigungen

$\Delta =$	3°	8°	12°	25°	32°
berechnet für KJ %	2.9	7.4	10.7	20	24
statt der angew. KJ % = 3.9		8.5	10.8	18	21

also in ziemlich naher Übereinstimmung. Bei geringen KJ-Konzentrationen wäre danach die Depression zu klein, bei großen zu hoch. Ersteres könnte auf Assoziation der KJ-Molekeln deuten, letzteres von der Bindung der lösenden J<sub>2</sub>-Molekeln an das gelöste KJ herrühren.

#### Zusammenfassung.

Überblicken wir noch einmal das, was aus den vorstehenden Untersuchungen über die Beständigkeit der festen Polyjodide der Alkalien folgt, so finden wir, wenn wir zunächst die Trijodide nach ihren aufsteigenden Jodtensionen ordnen, die Reihenfolge:

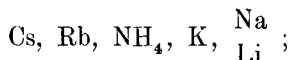


und jedenfalls Kalium-, Natrium- und Lithium-Trijodid sich hier anschließend, da sie bei 25° nur deshalb nicht existieren können, weil ihre Tensionen größer sind als die des reinen Jods.

Die gegenseitige Reihenfolge dieser drei hypothetischen Trijodide läßt sich vorläufig nicht feststellen. Einen Anhalt über deren Abstufung erhält man jedoch durch die Tatsache, daß Kalium bei 25° ein anderes Polyjodid KJ<sub>7</sub> bildet, während bei Na und Li auch dies nicht der Fall ist.

Ordnet man also die Alkalien nach der Tendenz zur Polyjodidbildung schlechthin, so ergibt sich die Reihenfolge:

<sup>1</sup> *Z. anorg. Chem.* 2, 255.



also etwa so, wie die Löslichkeitsreihenfolge der Chloroplatinate<sup>1</sup>, Alaune, Chlorate, Nitrate und anderer schwer löslicher Salze und entsprechend ihrer Ordnung im periodischen System.

BILTZ und WILKE-DÖRRFURT<sup>2</sup>, die ähnliche Erfahrungen bei der Untersuchung der Polysulfide machen, äußern sich bei den entsprechenden Überlegungen folgendermaßen: „Man kann aus der Beständigkeit jener negativen Komplexe auf eine ähnliche individuelle Beeinflussung der diesen zugrunde liegenden einfachen negativen Bestandteile S resp. J durch die Nachbarschaft des Rb- und Cs-Atomes schließen, wie das bei organischen Verbindungen so überaus häufig ist. Wenn hiernach durch Cs oder Rb dem Jod oder Schwefel eine größere Additionsfähigkeit induziert wird, so ist dieser Vorgang wohl mit der Aufzwingung einer Ionisierungstendenz in Parallele, ja in innere Beziehung zu bringen, wie sie ABEGG und BODLAENDER<sup>3</sup> in ihrer bekannten Theorie annehmen.“

An Stelle dieser „Induktionswirkung“ der Kationen ist vielleicht folgende Betrachtungsweise vorzuziehen: Wie die Untersuchung der in wässriger Lösung sich bildenden Polyjodide gezeigt hat, entsteht im wesentlichen aus  $J_2$  und  $J'$ -Ionen das Ion  $J_3'$ , daneben jedoch noch merkliche, wenn auch geringe Mengen höherer Polyjodid-Anionen. Es darf als sicher angesehen werden, daß in der homogenen wässrigen Lösung die Polyjodidbildung lediglich eine Angelegenheit des Anions ist, somit die Konzentrationen der Polyjodid-Ionen  $J_3'$ ,  $J_5'$ ,  $J_7'$ ,  $J_9'$  in äquivalenten Lösungen der verschiedenen Alkalijodide wesentlich gleich sind, soweit nicht die wohl wenig verschiedenen Ionisationsverhältnisse geringfügige Unterschiede bedingen. Es ist aber keineswegs notwendig, daß sich die Kombination des Kations gerade mit der in größter Konzentration vorhandenen Anionenart als festes Salz abscheidet, vielmehr ist die Frage, welche Ionenkombination in fester Form austritt, lediglich

<sup>1</sup> Es lösen sich in 1000 g Wasser bei ca. 20° in Äquivalenten etwa

	Cs	Rb	K	NH <sub>4</sub>
$\frac{1}{2} \text{PtCl}_6$	0.002	0.005	0.045	0.03
$\text{Al}(\text{SO}_4)_3$	0.01	0.04	0.2	0.3
$\text{NO}_3$	1.2	3.6	3.2	25
$\text{ClO}_3$	—	0.3	0.57	—

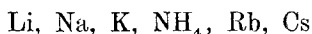
(berechnet nach LANDOLT-BÖRNSTEIN, 3. Aufl.)

<sup>2</sup> Ber. deutsch. chem. Ges. 1905, 123.

<sup>3</sup> Z. anorg. Chem. 20 (1899), 462.

eine Angelegenheit der sehr individuellen jedesmaligen Löslichkeit, und es muß sogar ein höheres festes Polyjodid statt eines niedrigeren sich ausscheiden, wenn die Löslichkeit des höheren nur genügend viel geringer ist, als die des niederen. Dafs sich bei Li und Na keine festen Polyjodide bilden, liegt dann daran, dafs die maximalen Konzentrationen der betreffenden Polyjodid-Anionen nicht genügen, um die betreffenden Löslichkeitsprodukte zu erreichen.

Da nun die höheren Polyjodide wie wir feststellten, um so bevorzugter sich bilden, je weiter wir in der Reihe



fortschreiten, so heifst das nichts anderes, als dafs in dieser selben Ordnung die Schwerlöslichkeit der höheren Polyjodide zunimmt. Diese Folgerung ist also nur ein weiterer Fall derselben Löslichkeitsreihen, wie sie oben für die Chloroplatinate, Alaune, Perchlorate angeführt wurden und wie sie, gemäß den Ausführungen von ABEGG und BODLAENDER<sup>1</sup> als inverse Löslichkeitsreihen bei starken Anionen mit zunehmend starken Kationen sehr häufig festgestellt werden können. Hiernach sind die Polyjodid-Ionen als stark elektroaffin gekennzeichnet, und es ist bemerkenswert, dafs bei den einfachen Jodiden der Alkalimetalle eine solche inverse Löslichkeitsreihe zwar eben gerade erkennbar<sup>2</sup>, aber viel schwächer ausgeprägt ist als bei den Polyjodiden. Dafs diese durch Komplexbildung bedeutend stärkere Anionen geworden sind, steht gleichfalls im Einklang mit der Elektroaffinitätstheorie.

Die Frage, ob die Enneajodide wirklich die oberen Grenztypen darstellen, oder ob man nicht etwa durch Potentialsteigerung des Jods noch höhere Polyjodide erreichen könnte, ist wohl im ersteren Sinne zu entscheiden; denn die Erfahrung hätte sonst wohl schon höhere Typen kennen gelehrt, wo, wie bei Cs oder den Alkaloiden, deren Tendenz zur Polyjodidbildung sehr grofs ist. Der Grenztypus wird offenbar durch die Valenzen des Jods bestimmt.

<sup>1</sup> l. c.; *Am. Chem. Journ.* 28 (1902), 222.

<sup>2</sup> Für ca. 15° ergeben sich die Löslichkeiten:

Li	Na	K	NH <sub>4</sub>	Rb	Cs
12.3	11.5	8.4	11.5	7.1	2.7

Mol auf 1000 g H<sub>2</sub>O; also abgesehen vom Cs annähernd von gleicher Gröfse.

*Breslau, Abtlg. f. anorg. u. phys. Chemie d. Chem. Univ.-Laboratorium.*

Bei der Redaktion eingegangen am 25. Juli 1906.