

Die Radiumkonzentrationen im Rückstand und im Sublimat unterscheiden sich um so mehr, je geringer die Menge des letzteren ist. Bei unseren Experimenten war der Unterschied am größten (0.015% gegenüber 0.008%) bei Versuch 2, wo nur 15% der Substanz sublimiert waren, am kleinsten bei Versuch 1 (0.0014% gegenüber 0.0012%), wo 38% verdampften; bei Versuch 3 (verflüchtigter Anteil 22%) hielt er sich in der Mitte (6.6% gegenüber 4.8%).

Möglicherweise genügen diese Differenzen, um die fraktionierte Sublimation für die Darstellung reiner Radiumpräparate vorteilhafter zu machen, als die jetzt wohl ausschließlich benutzte fraktionierte Krystallisation, die besonders langsam fördert, sobald die Radiumkonzentration groß wird. Leider waren wir nicht in der Lage, Experimente hierüber anzustellen, und müssen sie denen überlassen, welche größere Mengen radiumhaltigen Materiales besitzen. Vielleicht führen auch Sublimationsversuche mit anderen Barium-Radium-Salzen zu noch günstigeren Ergebnissen.

594. Fr. Fichter und Franz Rohner: Über die Oxydation von Jod mit Ozon¹⁾.

(Eingegangen am 13. Okt. 1909; mitget. in der Sitzung von Hrn. A. Stähler.)

Schon C. F. Schönbein²⁾ hat beobachtet, daß Jod durch Ozon oxydiert wird, und J. Ogier³⁾ hat als Produkt der Oxydation ein niedriges Jodoxyd erhalten, dessen Zusammensetzung er als J_2O_3 zu erkennen glaubte, und das charakterisiert ist durch die Leichtigkeit, mit der es Wasser an der Luft aufnimmt, zerfließt und unter Abspaltung von Jod und Bildung von Jodsäure zerfällt. Die Schwierigkeit bei Ogiers Darstellungsmethode des Körpers aus erwärmtem trockenem Jod bezw. Joddämpfen und ozonisiertem Sauerstoff lag darin, d.ß verschiedene Oxydationsprodukte neben einander entstanden, und daß bei dem niedrigprozentigen Ozon der damaligen Apparate und der Empfindlichkeit des Stoffes das Ansammeln größerer Mengen kaum gelang. Er selbst spricht die Überzeugung aus, daß sein Produkt ein Gemisch sei und 10—12% Jodsäure enthalte.

¹⁾ Hr. F. Rohner wird die Einzelheiten der Untersuchung in seiner Dissertation ausführlich publizieren.

²⁾ Ber. über die Verh. der Naturf. Ges. in Basel, 7, 23 [1847].

³⁾ Compt. rend. 85, 957 [1877]; 86, 722 [1878].

Durch die bekannten Arbeiten von Harries¹⁾ ist die Handhabung konzentrierten Ozons als Oxydationsmittel sehr gefördert worden, und unter Benutzung seiner Erfahrungen haben wir versucht, die Darstellung des Ogierschen Körpers bequemer zu gestalten, was unter Verwendung einer Lösung von Jod in reinem Chloroform auch leicht gelingt.

Man bringt eine gesättigte Lösung von 1–2 g Jod in Chloroform in ein mit paraffiniertem, doppelt durchbohrtem Kork verschlossenes zylindrisches Gefäß, das einerseits durch ein bis zum Boden reichendes Rohr mit einem Ozonisator nach Gottschalk²⁾ verbunden ist, während andererseits die unverbrauchten Gase durch ein Calciumchlorid-Rohr entweichen, das sich freilich infolge des Ansetzens von verflüchtigtem Jod und der Oxydation desselben leicht verstopft. Das zylindrische Gefäß selbst wird mit Eiswasser gekühlt.

Nach kurzer Zeit bildet sich im Chloroform ein amorpher, gelblichweißer Niederschlag, von dem sich ein kleiner Teil am Rand oberhalb der Lösung ansetzt, während der größere Teil suspendiert bleibt.

Man probiert zunächst aus, wie viel Zeit erforderlich ist, um eine gegebene Menge Jod unter bestimmten konstanten Verhältnissen der Ozonanlage völlig zu oxydieren, und läßt dann bei den eigentlichen Versuchen nur die Hälfte des Ozons einwirken, damit sicher bis zu Ende eine genügende Menge von überschüssigem Jod vorhanden ist, um eine weitergehende Oxydation des zuerst ausfallenden Körpers zu verhindern.

Das fertige Produkt wird auf einem Gooch-Tiegel abgesaugt; man muß die Einwirkung der Luftfeuchtigkeit aufs peinlichste verhüten, und darum wird der Gooch-Tiegel, durch Vermittlung eines am oberen Rand aufgedichteten weiten Glasrohres mit durchbohrtem Stopfen, mit einem kleinen Scheidetrichter verbunden, welcher die Chloroform-Suspension enthält und seinerseits durch ein Calciumchlorid-Rohr geschützt ist. Schließlich wird mit reinem Chloroform das überschüssige Jod ausgewaschen und der Inhalt des Gooch-Tiegels unverzüglich in einem Vakuumexsiccator gebracht, wo konzentrierte Schwefelsäure das Wasser, Kalistückchen den Joddampf und Paraffinschnitzel das Chloroform aufnehmen. Zur Analyse bleibt das Material in einem Wägefläschchen mit gut eingeriebenem Stopfen bis zum konstanten Gewicht im Vakuumexsiccator stehen.

Das erhaltene Jodoxyd ist ein amorphes Pulver von gelblich weißer Farbe, das beim Zutritt der geringsten Spuren von Luftfeuchtigkeit augenblicklich zu einem beinahe schwarzen Sirup zerfließt. Die meisten Präparate sehen infolge dieser, bei der Handhabung fast

¹⁾ Ann. d. Chem. **343**, 311 [1905].

²⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] **73**, 497 [1906]; zum Betrieb des Ozonisators diente uns ein kleines Induktorium von Klingelfuß mit Simon-Unterbrecher, angeschlossen an das städtische 220-Volt-Gleichstromnetz, woraus bei einem Stromverbrauch von etwa 2 Amp. 8-prozentiges Ozon erzeugt wurde.

unvermeidlichen, wenn auch nur oberflächlich eintretenden Reaktion bräunlich aus.

Läßt man eine Probe an der Luft auf einem Uhrglas liegen, so zerfließt sie zunächst unter Schwarzfärbung, dann entweicht während einiger Tage Joddampf, und schließlich gruppieren sich aus dem Rückstand hübsche, radial aufgebaute Krystallaggregate von Jodsäure, während das erst angezogene Wasser wieder verdunstet. Die Zersetzung verläuft also zunächst unter Vermehrung des Gewichts, das in der zweiten Phase wieder abnimmt.

Die Zersetzungsreaktion läßt sich für die Analyse des Körpers verwerten. Man bringt eine abgewogene Menge in einen kleinen Destillierapparat mit Wasser und treibt im Kohlendioxid-Strom das frei werdende Jod in eine Kaliumjodidlösung, in der es jodometrisch bestimmt wird (»Direktjod«). Die in der rückständigen Lösung enthaltene Jodsäure wird nach Reduktion mit schwelliger Säure gravimetrisch in Form von Silberjodid bestimmt, und aus dem »Jodatjod« auch der Sauerstoff berechnet. Andererseits kann der Sauerstoffgehalt jodometrisch ermittelt werden, wenn man die Substanz direkt auf angesäuerte Kaliumjodidlösung einwirken läßt und von der erhaltenen Summe von Jod + Sauerstoff, in Prozenten Jod ausgedrückt, das durch eine besondere gravimetrische Bestimmung nach Reduktion mit schwelliger Säure ermittelte »Gesamtjod« abzieht und die Differenz auf Sauerstoff umrechnet.

Ia. 0.7213 g Sbst.: 1.0065 g AgJ = 0.5440 g Gesamtjod.

Ib. 1.0189 g Sbst.: 0.0512 g abdestillierbares Jod und aus dem Rückstand 1.3206 g AgJ = 0.7139 g Jodatjod.

Ic. 0.0727 g Sbst.: 24.36 cem $\frac{1}{10}$ -Natriumthiosulfat = 0.3093 g Jod + Sauerstoff, als Jod ausgedrückt.

IIa. 0.3045 g Sbst.: 0.4277 g AgJ = 0.2312 g Gesamtjod.

IIb. 0.5723 g Sbst.: 0.03474 g Direktjod und 0.7356 g AgJ = 0.3977 g Jodatjod.

IIc. 0.0756 g Sbst.: 25.22 cem $\frac{1}{10}$ -Natriumthiosulfat = 0.3202 g Jod + Sauerstoff, als Jod ausgedrückt.

	I.		II.	
a) Gesamtjod	75.42	—	75.93	—
b) Direktjod	—	5.02	—	6.07
b) Jodatjod	—	70.07	—	69.49
b) Sauerstoff	—	22.02	—	22.00
c) Sauerstoff jodom. .	22.05	—	21.85	—
	97.47	97.11	97.78	97.56
Verhältnis Direktjod:Jodatjod	1:14		1:11.5	
Verhältnis Jod:Sauerstoff	3.43		3.47	

Der Fehlbetrag von 2—3% bei diesen Analysen besteht aus hartnäckig festgehaltenem Chloroform, das selbst bei dreiwöchentlichem Stehen im Vakuumexsiccator (so war die Substanz zur zweiten Analyse vorbereitet worden)

nicht entweicht, was bei dem amorphen Charakter des Pulvers verständlich erscheint¹⁾.

Um aus den angegebenen Analysen die Formel des vorliegenden Jodoxyds beurteilen zu lassen, möge folgende Tabelle dienen, in welcher die charakteristischen Zahlen für verschiedene Jodsauerstoffverbindungen zusammengestellt sind.

Tabelle.

	J	O	J : O	Direktjod	Direktjod : Jodatjod
J_2O_3	84.10	15.90	5.29	33.64	1 : 1.5
J_2O_4	79.86	20.14	3.97	15.97	1 : 4
J_4O_9	77.90	22.10	3.53	7.79	1 : 9
J_3O_7	77.27	22.73	3.39	5.15	1 : 14
J_2O_5	76.04	23.96	3.17	0	1 : ∞

Der Vergleich der Verhältniszahlen der Tabelle zu den aus den Analysen berechneten zeigt, daß die Formel J_2O_3 für das vorliegende Oxyd nicht aufrecht erhalten werden kann; die gefundene Zusammensetzung liegt zwischen J_4O_9 und J_3O_7 . Wir haben den Körper vielmals von neuem dargestellt unter Veränderung einzelner Umstände, etwa durch Arbeiten bei Zimmertemperatur anstatt bei 0° , durch Einleiten von Ozon bis zu völliger Entfärbung, durch Anwendung von Tetrachlorkohlenstoff oder Nitrobenzol als Lösungsmittel, und immer das Verhältnis von Jod und Sauerstoff bestimmt, mit folgendem Ergebnis:

J : O = 3.35, 3.50, 3.76, 3.72, 3.49, 3.46, 3.45, 3.29 (CCl_4), 3.50 ($C_6H_5.NO_2$).

Das Mittel unter Einbezug der oben angeführten vollständigen Analysen beträgt 3.49, was sich am besten mit der Formel J_4O_9 vereinigen läßt. Bei der Beurteilung des gefundenen Verhältnisses Direktjod : Jodatjod (1 : 14 bzw. 1 : 11.5, statt 1 : 9) fällt der Umstand ins Gewicht, daß diese Zahl durch eine Verunreinigung der Präparate mit Jodsäure stark beeinflusst wird: eine solche Verunreinigung kann aber sehr leicht an der Luftfeuchtigkeit eintreten und beim Trocknen zur Gewichtskonstanz durch das Entweichen des mitentstandenen Jods sich noch verschärfen.

Daß die beschriebene Analysenmethode geeignet ist, die Zusammensetzung derartiger Jodoxyde richtig zu bestimmen, können wir beweisen

¹⁾ In einem anderen Präparat von sonst gleicher Zusammensetzung wurde nach der Zerstörung mit alkoholischer Kalilauge das Chlor bestimmt und daraus ein Gehalt von 1.02% Chloroform berechnet. Wir haben die Präparate vor den Analysen nicht allzu lange im Exsiccator aufbewahren wollen, weil der Körper unter dem Einfluß des Lichtes leidet.

durch die Analyse des von Millon¹⁾ zuerst beschriebenen, gelben, unlöslichen, an der Luft unveränderlichen Oxyds J_2O_4 , das man erhält, wenn man die eigentümlichen gelben Sulfate, die durch Kochen von Jodsäure mit konzentrierter Schwefelsäure bis zum reichlichen Entweichen von Sauerstoff und Joddampf beim Abkühlen auskrystallisieren, an der Luft zerfließen läßt.

	I.		II.	
a) Gesamtjod	78.88	—	77.36	—
b) Direktjod	—	15.66	—	15.11
b) Jodatjod	—	—	—	62.44
b) Sauerstoff	—	—	—	19.69
c) Sauerstoff jodom. .	19.96	—	20.06	—
	98.84 ²⁾		97.42	97.24

Verh. Direktjod : Jodatjod. Ber. J_2O_4 : 1 : 4. Gef. I. 1 : 4.03, II. 1 : 4.13.

Verh. Jod : Sauerstoff » » 3.97. » I. 3.95, II. 3.85.

Nun kann aber der Einwand erhoben werden, daß das von Ogier ohne Anwendung eines Lösungsmittels dargestellte Einwirkungsprodukt von Ozon auf Jod eine andere Zusammensetzung besaß, trotz der Übereinstimmung der Eigenschaften mit dem im Schoß von Chloroform erhaltenen Körper. Darum wurde auch die ursprüngliche Versuchsanordnung von Ogier reproduziert in folgender Weise:

Der ozonisierte Sauerstoff tritt zunächst auf den Boden eines Erlenmeyer-Kolbens, der mit fein gepulvertem, getrocknetem Jod beschickt ist und in einem Wasserbad auf 40—50° erwärmt wird. Aus dem Kolben werden die entstehenden Produkte durch eine weite Glasröhre auf den Boden eines weithalsigen, mit trockner Glaswolle gefüllten, tarierten Wägefläschchens geführt; in dem Glaswollebausch sammelt sich dann das Ogiersche Oxydationsprodukt als gelblichweiße, lockere, amorphe Masse an, deren Farbe infolge der Beimengung von Jod gewöhnlich rötlich erscheint. Wenn der größte Teil des Jods im Kolben (wo sich ebenfalls eine reichliche Menge des Oxydationsprodukts ansammelt) verschwunden ist, löst man das bisher durch ein Calciumchlorid-Rohr geschützte Wägefläschchen vom Apparate ab und stellt es bis zur Erreichung der Gewichtskonstanz in den Exsiccator. Die Darstellungsmethode ist weniger bequem als diejenige unter Verwendung von Chloroform; ob sich das J_4O_9 bei diesem Oxydationsprozeß wirklich verflüchtigt, oder ob es nur durch den Gasstrom mitgerissen oder aus verflüchtigtem Jod an Ort und Stelle gebildet wird, lassen unsere Beobachtungen nicht entscheiden.

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. [1] 34, 321 [1845].

²⁾ Die Substanz enthält, wie schon Millon hervorhebt, immer etwas Schwefelsäure und Asche; gefunden wurden in obiger Probe 1.36% H_2SO_4 und 0.19% Asche, die Summe sämtlicher Bestandteile ist also 100.39%.

0.5955 g Sbst.: 0.0632 g Direktjod und aus dem Rückstand 0.7624 g Ag₂J = 0.4121 g Jodatjod.

0.0565 g Sbst.: 18.19 cem n_{10}^D -Natriumthiosulfatlösung = 0.2308 g Jod plus Sauerstoff, als Jod ausgedrückt.

Direktjod	10.62
Jodatjod	69.20
Sauerstoff, jodom. .	20.68
	100.50

Verh. Direktjod : Jodatjod. Ber. J₂O₄ 1 : 4, J₄O₉ 1 : 9. Gef. 1 : 6.5.

Verh. Jod : Sauerstoff. » » 3.97, » 3.53. » 3.86.

Die Zahlen liegen zwischen den Formeln J₂O₄ und J₄O₉; aber mit dem Millonschen J₂O₄ ist das Produkt sicher nicht identisch, denn es zeigt genau dieselbe überaus prompte Zerfließlichkeit am Wasserdampf der Luft, wie unser Chloroform-Material. Der schwache Punkt des Ogierschen Verfahrens liegt offenbar nicht nur in der Schwierigkeit der Vermeidung zu weit gehender Oxydation, sondern namentlich in der ungenügenden Entfernung von noch beigemengtem Jod. Ogier selbst hat seine Präparate unmittelbar nach der Darstellung in Röhren eingeschmolzen, ohne Gewichtskonstanz zu erstreben, er mußte also zu hohe Zahlen für Jod finden, und daraus erklärt sich die von ihm angenommene Formel J₂O₃. Wie schwer es ist, Jod aus solchen Gemengen zu vertreiben, hat neuerdings M. Guichard¹⁾ bei der Zersetzung von Jodpentoxyd festgestellt.

Aus allen unseren Analysen müssen wir also den Schluß ziehen, daß die wahrscheinlichste Zusammensetzung des Produkts der Einwirkung von Ozon auf Jod durch die Formel J₄O₉ ausgedrückt wird.

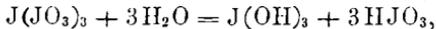
Von den Reaktionen des Körpers ist die wichtigste, die Zersetzung mit Wasser, bereits erörtert. Bei Erhöhung der Temperatur fand Ogier eine plötzliche heftige Zersetzung bei 125—130°. Bei unserem Chloroform-Material beobachtet man schon bei 75° Entweichen von etwas Joddampf, und zwischen 120 und 130° tritt lebhaftere Zersetzung unter Aufblähen ein. Charakteristisch scheint die heftige Reaktion zu sein, die beim Zusammenbringen von J₄O₉ mit etwas Phenol unter Entwicklung von Joddämpfen eintritt. Jodsäure oder Jod für sich allein reagieren nicht, wohl aber die gelben Sulfate von Millon, während J₂O₄ wieder keine Reaktion zeigt.

J₄O₉ löst sich in konzentrierter Schwefelsäure schon in der Kälte auf, und aus der Lösung krystallisieren Gemenge der gelben Millonschen Sulfate. Nach den Untersuchungen von P. Chrétien²⁾ existiert nur ein einheitliches gelbes Sulfat, dem er die Zusammensetzung J₂O₃, SO₃, 1/2 H₂O zuerkennt; die zahlreichen vermeintlichen Verbindungen Millon's wären Gemenge des Chrétienschen Salzes mit Jodpentoxyd. Die Umwandlung von J₄O₉ in ein Sulfat mit dreiwertigem Jod darf aber nur mit Vorsicht für die Auffassung

¹⁾ Compt. rend. **147**, 1306 [1908]. ²⁾ Compt. rend. **123**, 814 [1896].

von J_4O_9 verwendet werden, denn beim Zusammenerhitzen von Jod und Jodsäure mit Schwefelsäure bekommt man ebenfalls die gelben Salze; sie könnten also auch in unserem Fall infolge einer Zersetzung von J_4O_9 in Jod und J_2O_3 entstanden sein.

Eine große Ähnlichkeit zeigt unser J_4O_9 mit dem Jodacetat von P. Schutzenberger¹⁾, das sehr zerfließlich ist, beim Anziehen von Wasser zerfällt und Jodsäure neben Jod liefert, und schon durch die Einwirkung des Lichtes unter Jodabscheidung zerstört wird. Wir bezeichnen darum den Körper J_4O_9 als Jodijodat, als Jodat des dreiwertigen Jods, $J(JO_3)_3$. Bei seiner Zersetzung durch Wasser würde zuerst unter Hydrolyse neben Jodsäure Jodihydroxyd gebildet:



das seinerseits unter korrelativer Oxydation und Reduktion zerfällt zu Jodsäure und Jodwasserstoff:



Bei der oben geschilderten Methode der Bestimmung des »Direktjods« reagieren natürlich in der sauren wäßrigen Lösung Jodsäure und Jodwasserstoff sofort unter Bildung von Jod, dessen Menge im Verhältnis zur angewandten Menge von J_4O_9 durch folgende Bruttogleichung ausgedrückt wird:



Wenn man aber versucht, das »Direktjod« durch Zersetzen der Substanz mit Natriumbicarbonatlösung in der Kälte zu titrieren, so erhält man immer zu niedrige Zahlen, weil unter diesen Umständen ein Teil des Jodwasserstoffs als Jodion erhalten bleibt und, nach Entfernung des daneben gebildeten Jods durch Extraktion, leicht qualitativ nachgewiesen werden kann.

Neben das neutrale, zerfließliche, leicht reagierende Jodijodat reiht sich der Millon'sche gelbe, schwer lösliche und schwer reagierende Körper von der Zusammensetzung J_2O_4 ganz natürlich ein als basisches Jodijodat, $O:J.(JO_3)$. Der allgemeine Charakter der Reaktionen der verschiedenen Jodisalze, auch des basischen Jodats und des basischen Sulfats von Chrétien, ist vollkommen derselbe; die verschiedenen Salze unterscheiden sich nur durch ihre verschiedene Empfindlichkeit, und das basische Jodijodat kann sogar mit kaltem Wasser ohne bedeutende Zersetzung behandelt werden. Es wird beim Kochen völlig zerlegt.

Die zahlreichen, von Millon²⁾ und Kämmerer³⁾ beschriebenen Jodoxyde (anhydride hypoiodique, anhydride soushypoiodique usw.)

¹⁾ Compt. rend. **52**, 135 [1861]; **54**, 1026 [1862].

²⁾ Ann. chim. phys. [3] **12**, 336 [1844]; Journ. f. prakt. Chem. [1] **34**, 316, 321, 337 [1845].

³⁾ Journ. f. prakt. Chem. [1] **83**, 65 [1861].

und ihre Abkömmlinge, die in die Handbücher¹⁾ der anorganischen Chemie mit mehr oder weniger deutlich ausgesprochenem Zweifel aufgenommen worden sind, lassen sich somit auf Salze des dreiwertigen Jods zurückführen, wodurch die anscheinende Mannigfaltigkeit der Jodoxyde auf ein natürliches Maß gebracht wird. Ganz neuerdings will freilich M. M. E. Muir²⁾ den Körper J_2O_4 als Oxyd des vierwertigen Jods, JO_2 , aufgefaßt wissen, ohne dafür einen vollgültigen Beweis zu erbringen. Daß dreiwertiges Jod als Kation Salze bilden kann, läßt sich an den bekannten organischen Verbindungen Phenyljodidchlorid, Jodosobenzolacetat, Jodosobenzoessäure, Diphenyljodiniumhydroxyd u. a. leicht erkennen.

Basel, Oktober 1909. Universitätslaboratorium I.

**595. Lothar Wöhler und F. Martin:
Die Oxydationsstufe dreiwertigen Platins.**

[II. Mitteilung³⁾, aus dem Chem. Institut der Techn. Hochschule Karlsruhe.]

(Eingegangen am 18. Oktober 1909.)

3. Der Chloridkomplex des Platinsesquioxys.

Das in der ersten Abhandlung beschriebene Verhalten von Sesquichlorid sowohl als auch von Sesquioxidhydrat gegen Salzsäure, d. h. ihre Lösung unter Zerfall in die benachbarte Dioxyd- und Oxydulstufe, machten es von vornherein wahrscheinlich, daß die Komplexverbindung des Trichlorids mit Salzsäure unbeständig ist. Gehören doch gerade die Komplexverbindungen der langbekannten Platinchloride $PtCl_2$ und $PtCl_4$ mit Salzsäure oder Alkalichlorid zu den bestbekannten Verbindungen des Platins, ohne daß bei der Reduktion von komplexem Dioxychlorid zu Chlorür oder der Oxydation von Chlorür zu Tetrachlorid sich die mittlere Sesquistufe durch besondere Eigenschaften angezeigt hätte.

Die Reduktion von Platinchlorwasserstoffsäure vollzieht sich allerdings nur in der Hitze, ist also wohl überhaupt nicht geeignet zum Nachweis der gesuchten Mittelstufe. Zur Verminderung der Zersetzungsgeschwindigkeit wurde daher unter Eiskühlung eine Lösung von Kaliumplatinchlorür mit ungenügenden Mengen Chlorwasser von 0° oxydiert in der Absicht, das Kaliumsalz des komplexen Ses-

¹⁾ Vergl. z. B. Friedheim, Bd. I, Abt. 2, S. 344.

²⁾ Chem. Zentralbl. 1909, II, 174.

³⁾ Erste Mitteilung, Diese Berichte 42, 3958 [1909].