

Über eine neue Jodverbindung des Bleies

von

Max Gröger.

Aus dem chem. Laboratorium der deutschen Staatsgewerbeschule in Brünn.

(Vorgelegt in der Sitzung am 5. Mai 1892.)

Lässt man Bleiacetat und Jod in alkoholischer Lösung aufeinander einwirken, so kann man unter bestimmten Bedingungen aus dem Reaktionsgemisch durch Fällung mit Wasser einen bräunlichrothen Niederschlag erhalten, der, wie im Folgenden gezeigt werden soll, eine wohl charakterisirte Verbindung darstellt. Nicht nur das Mischungsverhältniss der aufeinander wirkenden Stoffe, sondern auch die Temperatur, bei welcher die Einwirkung stattfindet, und die Zeitdauer derselben sind auf den Verlauf der Reaction von grossem Einflusse. Nach vielfach abgeänderten Versuchsbedingungen wurde für die Darstellung der Verbindung folgende Methode als die zweckmässigste erkannt.

«Man löst 10g Jod in 100cc absolutem Alkohol, dann 50g krystallisirtes Bleiacetat in 150cc Wasser und 300cc absolutem Alkohol, mischt beide Lösungen in einer Stöpselflasche und lässt diese, gut verschlossen, bei Zimmertemperatur 14 bis 16 Stunden stehen. Hierauf filtrirt man die Flüssigkeit, aus welcher sich eine kleine Menge basisches Bleijodid ausgeschieden hat, rasch durch ein mit Alkohol befeuchtetes Faltenfilter und vermischt das Filtrat sofort mit 1 l destillirten Wassers. Es scheidet sich hiedurch ein braunrother Niederschlag aus, welchen man sogleich unter Anwendung der Wasserstrahlpumpe abfiltrirt und mit kaltem, möglichst kohlenstofffreiem Wasser wäscht. Den feuchten Niederschlag, der viel freies Jod enthält, lässt man bei Zimmertemperatur an der Luft so lange liegen, bis der Jodgeruch verschwunden ist.»

Der trockene Niederschlag gibt bei mässig starkem Erhitzen freies Jod ab und es bleibt ein Rückstand, welcher mit heisser, verdünnter Essigsäure eine farblose klare Lösung gibt, die Bleijodid und Bleiacetat enthält. Dies Verhalten zeigte den Weg, der bei der Analyse eingeschlagen wurde.

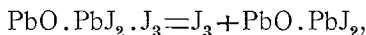
Die im luftverdünnten Raume über Ätzkali völlig ausgetrocknete Verbindung wurde in einem trockenen Luftstrom, ohne sie zu schmelzen, so lange mässig stark erhitzt, als noch violette Joddämpfe entwichen. Der rein gelbe Rückstand wurde gewogen. Das ausgetriebene Jod wurde von Kalilauge absorbiren gelassen, durch Salzsäure wieder in Freiheit gesetzt und mit Natriumthiosulfat titirt. Da der Gewichtsverlust der Substanz dem Gewichte des ausgetriebenen Jodes gleich war, so ist dies ein Zeichen, dass auf diese Weise ausser Jod nichts abgegeben wird. Zur Bestimmung des noch an Blei gebundenen Jodes wurde der Rückstand in ein Becherglas gebracht, mit Essigsäure befeuchtet und auf dem Wasserbade mit soviel Wasser erhitzt, dass eine ganz klare, farblose Lösung entstand, diese mit neutraler Silbernitratlösung in geringem Überschusse versetzt. Das ausgeschiedene Jodsilber wurde nach völligem Absetzen abfiltrirt, mit kochendem Wasser gewaschen, getrocknet, bis zur eben beginnenden Schmelzung erhitzt und gewogen. Zur Bleibestimmung wurde in einem Platinschälchen die Substanz durch gelindes Erhitzen von dem abtreibbaren Jod befreit, nach dem Erkalten in verdünnter Salpetersäure gelöst, durch Erwärmen das ausgeschiedene Jod vertrieben, mit verdünnter Schwefelsäure abgedampft, der Überschuss der Schwefelsäure abgeraucht und das rückständige Bleisulfat geglüht und gewogen.

Zwei Analysen mit der von zwei verschiedenen Darstellungen herstammenden Substanz ergaben:

	Gefunden		Berechnet nach $Pb_2J_2J_3O$
	I.	II.	
«Blei	38·51	38·80	38·88
Jod, fester gebunden .	24·05	24·12	23·85
Jod, loser gebunden . .	35·31	35·48	35·77
Sauerstoff	—	—	1·50.»

Demnach hat die Verbindung die Formel $\text{PbO} \cdot \text{PbJ}_2 \cdot \text{J}_3$ und ist als **Trijodbleioxyjodid** zu bezeichnen.

Im trockenen Zustande bildet diese Verbindung ein Pulver von dunkel bräunlich-violettrother Färbung. Bei gewöhnlicher Temperatur bleibt sie an trockener Luft unverändert, im Wasserbadtrockenschranke verliert sie sehr langsam Jod; erst nach mehrtägigem Erwärmen wird Gewichtsconstanz erreicht. Bei stärkerem Erhitzen auf etwa 200° nimmt unter lebhafter Entwicklung von Joddampf das braunviolette Pulver plötzlich eine rein chromgelbe Farbe an. Diese Zersetzung verläuft nach der Gleichung:



wie schon aus obigen Analysen hervorgeht.

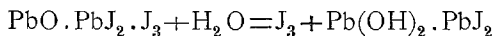
Der gelbe Rückstand ist das wasserfreie basische Bleijodid $\text{PbO} \cdot \text{PbJ}_2$. In kochendem Wasser ist dieses unlöslich, in heisser verdünnter Essigsäure klar löslich. Beim Erkalten der farblosen Lösung scheiden sich die charakteristischen goldgelben Flitter des normalen Bleijodides aus. Zur quantitativen Verfolgung dieser Umsetzung wurde die feinzerriebene Substanz mit starker Essigsäure längere Zeit auf dem Wasserbade digerirt, nach völligem Erkalten mit absolutem Alkohol versetzt, das ausgeschiedene Bleijodid auf ein gewogenes Filter gebracht, durch Waschen mit wenig absolutem Alkohol, welchem einige Tropfen Essigsäure zugesetzt worden, von Bleiacetat befreit, getrocknet und gewogen.

	Gefunden	Berechnet nach Pb_2OJ_2
Bleijodid	66·83	67·39

Genauere Übereinstimmung war wegen der Löslichkeit des Bleijodides nicht zu erwarten.

Beim Erwärmen des Trijodbleioxydodides mit Essigsäure entweicht freies Jod, normales Bleijodid scheidet sich als Niederschlag aus und Bleiacetat geht in Lösung. Salpetersäure löst die Verbindung unter Jodaustritt vollständig auf.

Trijodbleioxyjodid gibt beim Kochen mit Wasser nach der Gleichung:



unter Abgabe von Joddampf einen gelblichweissen in Wasser unlöslichen Niederschlag, welcher mit dem von Brandes¹ beschriebenen Bleioxyjodid in Zusammensetzung und Eigenschaften übereinstimmt.

	Gefunden	Berechnet nach $\text{Pb}(\text{OH})_2 \cdot \text{PbJ}_2$
Blei	59·46	59·01
Jod	35·80	36·17
Wasser	2·57	2·57

Kaltes Wasser färbt sich beim Schütteln mit der Verbindung bräunlichgelb, löst aber nur sehr wenig auf. Bei oftmals wiederholtem Ausschütteln mit erneuten Mengen Wassers wird der ursprünglich dunkelbraun-violette Niederschlag sehr allmählig blasser, mehr rothbraun. Die gesammelten und filtrirten Wasserauszüge geben beim Verdampfen Jod ab, und hinterlassen eine kleine Menge Bleijodid.

Auch absoluter Alkohol löst in der Kälte nur sehr geringe Mengen auf und färbt sich hellgelb; das Ungelöste bleibt braun-violett. Es ist dies ein Beweis dafür, dass in dem Trijodbleioxyjodid das durch Erhitzen austreibbare Jod nicht etwa dem Bleioxyjodid nur mechanisch beigemischt, sondern chemisch gebunden ist; denn sonst müsste das Jod sich vollständig mit dunkelbrauner Färbung auflösen und das gelbe Bleioxyjodid ungelöst zurückbleiben.

Durch Kochen mit Alkohol wird die Verbindung unter Abscheidung eines dunkelgelben Niederschlages von basischem Bleijodid zersetzt. Jodkaliumlösung entzieht der Substanz Jod.

Alkoholische Bleiacetatlösung, mit dem Niederschlag durchgeschüttelt, färbt sich braun und das Filtrat gibt mit Wasser eine röthlich graubraune Fällung, die viel freies Jod enthält. Es scheint, dass das Trijodbleioxyjodid als solches in alkoholischer Bleiacetatlösung löslich ist, aber gleichzeitig langsam unter Jodentziehung und Abscheidung von unlöslichem basischem Bleijodid zersetzt wird. Bei der oben beschriebenen Dar-

¹ Ann. Chem. Pharm. 10 269.

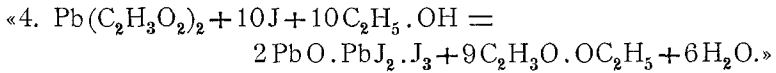
stellungsweise der Verbindung wird diese Zersetzung vermuthlich durch das in grosser Menge in der Lösung vorhandene freie Jod stark verzögert.

Mischt man alkoholische Bleiacetatlösung mit alkoholischer Jodlösung und fällt von Zeit zu Zeit eine filtrirte Probe mit Wasser, so erhält man anfangs nur grauschwarze Jodfällungen, erst später röthlichgraue, dann braunrothe Niederschläge (von der Färbung des rothen Phosphors), dann aber werden diese immer geringer, bis endlich keine Fällung mehr entsteht, oder bei grösserem Wasserzusatz sich wieder freies Jod ausscheidet. Dies erklärt sich dadurch, dass vorerst die Verbindung $PbO \cdot PbJ_2 \cdot J_2$ sich langsam bildet, später aber, in dem Maasse, wie der Jodgehalt der Lösung abnimmt, durch Jodentziehung durch das Bleiacetat, unter Abscheidung von unlöslichem basischem Bleijodid, wieder allmählig zerstört wird. Diese Zerstörung tritt umso rascher ein, je mehr die Bleiacetatsmenge die Jodmenge überwiegt und je höher die Temperatur der Lösung ist. Kocht man die frisch bereitete Mischung beider Lösungen in einem Proberöhrchen einige Secunden lang auf und giesst sie sofort in kaltes Wasser, so erhält man sogleich die erwähnte lebhaft braunrothe Fällung, wartet man aber eine Minute lang, so entsteht kein Niederschlag mehr.

Aus diesen Gründen ist es erforderlich, dass bei der Darstellung der Verbindung die Einwirkung der alkoholischen Lösungen aufeinander durch den Wasserzusatz rechtzeitig unterbrochen wird; bei den oben angeführten Mengenverhältnissen zwischen Bleiacetat, Jod, Alkohol und Wasser und einer Temperatur gegen 20° erfahrungsgemäss nach etwa 14—16 Stunden. Auch die Nothwendigkeit, den ausgeschiedenen Niederschlag von der bleiacetathältigen Flüssigkeit möglichst rasch zu trennen, leuchtet hieraus ein, wengleich die nach der Fällung viel wasserreichere Lösung auf den Niederschlag nur mehr sehr langsam einwirkt.

Die Bildung der Verbindung dürfte so erfolgen, dass der Essigsäurerest im Bleiacetat durch das Jod verdrängt wird und mit dem Alkohol Essigäther und Sauerstoff liefert, welcher letzterer wieder einen Theil des Alkohols zu Essigsäure oxydirt, ein anderer Theil des Bleiacetates wird durch Wasser

zerlegt, unter Abspaltung von Essigsäure, welche mit dem Alkohol zu Essigäther zusammentritt:



Möglich wäre es auch, dass das Trijodbleioxyjodid in der Lösung als solches noch gar nicht besteht, sondern erst durch Einwirkung des Wassers auf eine in Alkohol lösliche, leicht zersetzliche Verbindung von Bleiacetat mit Bleijodid bei Gegenwart von Jod gebildet wird. Die Darstellung einer solchen Verbindung ist aber bis jetzt nicht gelungen.