

# Über Polyjodidverbindungen der Oxalsäureester

Von

Anton Skrabal, k. M. Akad., und Eleonore Flach

Aus dem Chemischen Institut der Universität in Graz

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. Dezember 1919)

Vor einiger Zeit hat der eine von uns<sup>1</sup> eine Verbindung von der Zusammensetzung  $\text{KJ}_3 \cdot 2 \text{C}_2\text{O}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  beschrieben, welche krystallisiert als schwerlöslicher Niederschlag von metallischem Glanz ausfällt, wenn wässrige Lösungen von Jodjodkalium und Oxalsäureäthylester zusammengeworfen werden. Dieser Körper, der besonders leicht herzustellen ist, erscheint als Vertreter einer Reihe von Verbindungen analoger chemischer Natur, welche auf gleiche Weise sich bilden und wesentlich nur durch den Grad ihrer Beständigkeit unterschiedlich sind. Es gelang uns, den Äthylester der Oxalsäure durch den Methylester und Methyläthylester sowie durch den Methylester und Äthylester der Halborthooxalsäure, ferner das Trijodkalium durch andere Alkalipolyjodide und durch Alkalischwermetallpolyjodide zu ersetzen und diese Verbindungen analysenrein zu gewinnen. Sie zeigen meist gutes Krystallisationsvermögen, immer dunkle Färbung und metallischen Glanz, der häufig mit Pleochroismus verbunden ist.

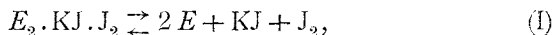
Sowohl in letzterer Hinsicht als auch hinsichtlich der Bildungsweise und des Verhaltens erinnern sie an andere organische Perjodverbindungen. Wir nennen die Succinimid-

<sup>1</sup> A. Skrabal, Ber. deutsch. chem. Ges., 50 (1917), 581.

verbindung  $(C_4H_5O_2N)_4 \cdot KJ \cdot J_3$  von A. Piutti,<sup>1</sup> die Benzamidverbindungen  $(C_6H_5CONH_2)_3 \cdot NaJ \cdot J_2$ , dann  $(C_6H_5CONH_2)_2 \cdot HJ \cdot J_2$ , ferner  $[(C_6H_5CONH_2)_3 \cdot KJ \cdot J_2]_6 HgJ_2$  von F. J. Moore und R. M. Thomas,<sup>2</sup> die Phenacetinverbindung  $(C_{10}H_{13}O_2N)_2 \cdot HJ \cdot J_3$  von W. O. Emmery<sup>3</sup> und die Antipyrinverbindung  $(C_{11}H_{12}ON)_2 \cdot HJ \cdot J_2$  von W. O. Emmery und J. Palkin.<sup>4</sup> Alle diese Stoffe enthalten als organische Komponente Amide, beziehungsweise Amine, sind also stickstoffhaltig. Unsere Oxalesterpolyjodide sind stickstofffrei und es ist nicht ohne Interesse, daß auch andere stickstofffreie Perjodverbindungen, wie beispielsweise das Cumarinderivat<sup>5</sup>  $(C_9H_6O_2)_4 \cdot KJ \cdot J_3$  dargestellt worden sind.

Was die chemische Natur dieser Stoffe anbelangt, so besitzen sie alle den Charakter von Polyjodiden und damit die Tendenz, unter Freigabe von Jod zu zerfallen. Der Druck, mit welchem dies geschieht, ist ein Maß für den Grad ihrer Beständigkeit. Sie bilden sich aus den Komponenten, wie dies R. Abegg und A. Hamburger<sup>6</sup> an den Alkalipolyjodiden dargetan haben, nur dann, wenn ihr Dissoziationsdruck kleiner ist als der Dampfdruck über reinem Jod.

Wir haben das Dissoziationsgleichgewicht bei den einfachsten der von uns dargestellten Stoffe bei 25° gemessen. So zerfällt, wenn  $E$  den Oxalsäureäthylester bedeutet, die Verbindung  $E_2 \cdot KJ \cdot J_2$  nach der Gleichung



auf welches Gleichgewicht wir die Phasenregel anwenden. Die Zahl der Komponenten ist drei und wird so viel Ester genommen, daß sich alles Jod löst und nur  $E_2 \cdot KJ \cdot J_2$  und  $KJ$  als Bodenkörper verbleiben, so haben wir vier Phasen — zwei feste, die Lösung und die Dampfphase — und demgemäß nur eine Freiheit. Indem wir die Temperatur wählten,

<sup>1</sup> Gaz. chim. ital., 25 (1896), 518.

<sup>2</sup> Journ. Amer. Chem. Soc., 36 (1914), 1928.

<sup>3</sup> Journ. Amer. Chem. Soc., 38 (1916), 140.

<sup>4</sup> Journ. Amer. Chem. Soc., 38 (1916), 2166.

<sup>5</sup> Siehe H. Simonis, Die Cumarine (Stuttgart 1916), p. 53 und 73; ferner H. Simonis, Ber. deutsch. chem. Ges., 50 (1917), 1137.

<sup>6</sup> Zeitschr. f. anorgan. Chem., 50 (1906), 403.

haben wir über dieselbe verfügt. Sonach muß die Konzentration des Jods im Dampfraum und in der Lösung gegeben sein. Die letztere haben wir gemessen, indem wir von Zeit zu Zeit Proben entnahmen, diese über Glaswolle filtrierten und in abgemessenen Mengen des Filtrates das Jod mit Thio-sulfat titrierten.

Wenn ein Gleichgewicht vorliegt, so muß es von beiden Seiten zu erreichen sein. Um es von der Dissoziationsseite zu erreichen, wurde die Doppelverbindung mit so viel Ester zusammengebracht, daß von ersterer noch etwas unzersetzt zurückblieb. Um es von der Assoziationsseite zu erreichen, wurde eine gesättigte Lösung von Jod in Ester mit überschüssigem Jodkalium zur Reaktion gebracht.

Als Beispiel führen wir die Messung des Dissoziationsgleichgewichtes der Oxaläthylesterverbindung  $(C_6O_4H_{10})_4 \cdot NaJ_4$  bei  $25^\circ$  an.

## Dissoziationsversuch.

Datum	Titer	$[J_2]$	V
6. III.	3·35	0·0168	0·118
8. III.	4·01	0·0202	0·142
13. III.	4·09	0·0205	0·144

## Assoziationsversuch.

Datum	Titer	$[J_2]$	V
28. II.	5·73	0·0286	0·201
1. III.	5·28	0·0264	0·185
4. III.	4·91	0·0245	0·172

Die erste Reihe enthält den Tag der Messung. Die erste Titration wurde immer 24 Stunden nach dem Ansetzen des Versuches vorgenommen. Die zweite Reihe führt den Jod-titer in Kubikzentimetern 0·01 norm. Thiosulfat pro  $1\text{ cm}^3$  der Probe an. Die dritte Reihe gibt die Jodkonzentration in Molen pro Liter wieder. Wie man sieht, nähert sich  $[J_2]$  in beiden Versuchen demselben Grenzwert, der dem Gleichgewichte entspricht. Letzteres wird nur sehr langsam erreicht. Infolge äußerer Umstände — die Versuche wurden im Winter 1917/18

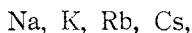
angestellt, also zu einer Zeit, wo es an allem mangelte — mußten die Messungen frühzeitig, also noch vor Erreichung des Endtiters, abgebrochen werden. Die letzte Reihe gibt die relative Jodtension  $V$  oder das Verhältnis von  $[J_2]$  zur Jodlöslichkeit, also zu jenem  $[J_2]$  an, das sich im Gleichgewicht mit festem Jod einstellt. Die Jodlöslichkeit wurde zu 0·142 ermittelt. Nur jene Doppelverbindungen vermögen sich durch Assoziation aus Jodid, Jod und Ester zu bilden, deren  $V$  im Gleichgewichte kleiner als Eins ist. Doppelverbindungen, deren  $V > 1$ , müssen nach Gleichung (I) restlos dissoziieren unter Bildung von festem Jodid, festem Jod und an Jod gesättigter Esterlösung. Je kleiner das  $V$  im Gleichgewichte, um so stabiler ist die Doppelverbindung.

Liegt eine Doppelverbindung vor, deren Jodid ein sehr stabiles Polyjodid zu bilden vermag, und dieser Fall scheint bei der Doppelverbindung  $(C_6H_{10}O_4)_2 \cdot CsJ \cdot J_2$  verwirklicht zu sein, so verläuft die Dissoziation in einem anderen Sinne. Wieder bilden sich neben der Lösung und der Dampfphase zwei feste Phasen, aber diesmal, nicht die Doppelverbindung und Jodid, sondern neben letzterem das Polyjodid  $CsJ_3$ . Dann stellt sich in der Esterlösung und im Dampfraum jene kleine Jodkonzentration ein, die dem Gleichgewichte mit festem  $CsJ$  und festem  $CsJ_3$  entspricht. Im Assoziationsversuche bildet sich alsdann aus  $CsJ$  und der Jod-Esterlösung nicht die Doppelverbindung mit der größeren Jodtension, sondern das Trijodid  $CsJ_3$  mit der kleineren Jodtension, namentlich dann, wenn ein fester Keim von  $CsJ_3$  zugegen ist. Infolge Materialmangels waren wir nicht in der Lage, diesbezügliche Versuche mit der Cäsiumverbindung durchzuführen.

Die folgende Zusammenstellung enthält die erreichten relativen Jodtensionen  $V$  für eine Anzahl der von uns dargestellten Verbindungen.

Bodenkörper	$V$ Diss.	$V$ Assoz.
$(C_6H_{10}O_4)_4 \cdot NaJ \cdot J_4$ neben $NaJ$	0·144	0·172
$(C_6H_{10}O_4)_2 \cdot KBr \cdot J_2$ neben $KBr$	0·064	0·083
$(C_6H_{10}O_4)_2 \cdot KJ \cdot J_2$ neben $KJ$	0·024	0·029
$(C_6H_{10}O_4)_2 \cdot RbJ \cdot J_2$ neben $RbJ$	0·084	0·096
$(C_6H_{10}O_4)_2 \cdot NH_4J \cdot J_2$ neben $NH_4J$	0·028	0·032

Ordnet man die Alkalimetalle nach ihrem Atomgewichte, also nach der Reihe



so ergibt sich, daß die Tendenz ihrer Jodide, mit Jod und dem Oxalsäureäthylester Verbindungen einzugehen, vom Na zum K stark zunimmt und von da ab wieder fällt. Das Ammonium steht, wie in vieler anderer Hinsicht, dem Kalium am nächsten. Dagegen hat die Natriumverbindung eine andere Zusammensetzung als die übrigen, es steht also dieses Alkalimetall abseits. Die Elemente der Triade K, Rb, Cs und das Ammonium bilden jedoch hinsichtlich der Tendenz zur Polyjodidbildung eine stetige Reihe, wie dies aus der folgenden Zusammenstellung der relativen Jodtensionen hervorgeht:

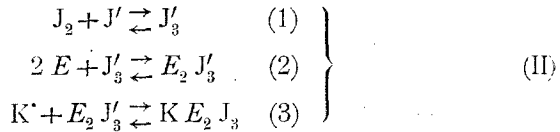
Reaktion	K	NH <sub>4</sub>	Rb	Cs
$MJ_3 \rightleftharpoons MJ + J_2$	—	0·053	0·0256	0·00331
$E_2 \cdot MJ_3 \rightleftharpoons 2E + MJ + J_2$	0·024	0·028	0·084	—

Die Zahlen für die erste Reaktion sind der Arbeit von Abegg und Hamburger, die Zahlen für die zweite unseren Dissoziationsversuchen entnommen, die den Gleichgewichtswerten wahrscheinlich etwas näher liegen als die der Assoziationsversuche.

Endlich zeigen unsere Messungen, daß die Polyjodidverbindung mit einem Bromid als Komponente weit weniger stabil ist als die mit dem entsprechenden Jodid als Komponente.

Unsere Verbindungen haben wir nicht aus Ester, Jod und Jodid, sondern immer aus wässriger Lösung oder wenigstens bei Gegenwart von Wasser erzeugt. Alsdann sind für die Bildung derselben folgende Momente maßgebend. Während die Bildung der Verbindungen aus Jodid und der Jod-Esterlösung nach unseren Assoziationsversuchen längere Zeit benötigt, geht sie in wässriger Lösung gewöhnlich sofort oder doch sehr rasch vor sich. Beim Zusammengießen der Komponenten fällt die Doppelverbindung in konzentrierteren Lösungen sogleich, in verdünnteren auf Zusatz eines

Keimes heraus. Dieser Umstand sowie die bekannte Tatsache, daß das Jod in den wässrigen Lösungen eines Jodids als Trijodion vorhanden ist, spricht dafür, daß es sich um Ionenreaktionen handelt. Vermutlich bildet der Ester mit dem Trijodion ein Esterpolyjodion, so daß die Fällung beispielsweise von  $E_2 \cdot KJ_3$  nach folgenden Reaktionen vor sich geht:



Zum Ausfallen der Doppelverbindung, hier  $K E_2 J_3$ , wird es kommen, wenn das Ionenprodukt  $[K][E_2 J'_3]$  den Wert des Löslichkeitsproduktes erreicht, was bei schwerlöslichen Doppelverbindungen leicht zu bewerkstelligen ist. Tatsächlich ist das stabile Kaliumsalz  $K E_2 J_3$  derart schwer löslich, daß es mit Hilfe von Jodjodkaliumlösungen gelingt, den Oxalsäureäthylester so gut wie quantitativ zu fällen und hierauf eine analytische Methode der Bestimmung des Esters zu gründen.<sup>1</sup>

Bei gegebener Löslichkeit der zu fällenden Doppelverbindung wird man trachten, das Ionenprodukt möglichst groß zu machen, indem man vor allem die Konzentrationen von Jodid und Jod möglichst erhöht. Die erreichbare Konzentration des komplexen Anions  $E_2 J'_3$  wird nach Gleichung (2) einerseits von der Tendenz des Esters, in den Komplex einzugehen, andererseits von der Wasserlöslichkeit des Esters abhängig sein. Der Umstand, daß die Äthylesterverbindungen leichter zu gewinnen sind als die Methylesterverbindung, dürfte dafür sprechen, daß die Komplexbildungstendenz beim Äthylester größer als beim Methylester ist. Neben diesen beiden Estern haben wir auch den Isoamylester der Oxalsäure herangezogen, mit ihm aber keine Fällung erhalten können, was offenbar darauf zurückzuführen ist, daß er in Wasser zu schwer löslich ist.

<sup>1</sup> Siehe A. Skrabal und A. Matievic, *Monatsh. f. Chem.*, 39 (1918), 765.

Die Bildung der Doppelverbindung erscheint auch dann erschwert, wenn das Kation des Metalls mit dem Trijodion ein schwerlösliches Polyjodid bildet und dadurch den Wert von  $[J_3']$  in Gleichgewicht (2) herabdrückt, was im Falle des Cäsiums, das schwerlösliches  $CsJ_3$  bildet, zutrifft. Hinzu kommt noch, daß auch das Jodid dieses Alkalimetalls relativ schwerlöslich ist.<sup>1</sup>

Neben den Estern der Oxalsäure und Halborthooxalsäure haben wir auch die Ester einer großen Anzahl anderer Carbonsäuren bezüglich ihrer Bildungsfähigkeit von Doppelverbindungen mit Polyjodiden untersucht, ohne solche Verbindungen erhalten zu haben. Es sagt dies natürlich nicht, daß die betreffenden Doppelverbindungen nicht existenzfähig sind, sondern spricht lediglich dafür, daß sie leichter löslich, eine größere Jodtension haben und also weniger stabil sind. Statt prinzipieller Unterschiede wird man nur graduelle Verschiedenheit gelten lassen dürfen. In der Tat liefern einige Wahrnehmungen, die gelegentlich einer Verseifungsstudie<sup>2</sup> gemacht worden sind, Anhaltspunkte dafür, daß auch die Ameisensäureester befähigt sind, mit Trijodion in Reaktion zu treten.

Endlich sei noch einiges über die Konstitution der Doppelverbindungen gesagt. Weil unsere Stoffe stickstofffrei sind, ist es wahrscheinlich der Sauerstoff, welcher in den Doppelverbindungen noch restliche Valenzen betätigt. Alsdann wären diese als Oxoniumverbindungen<sup>3</sup> aufzufassen. Daß vor allen Estern gerade der Oxalsäureäthylester zur Bildung von Oxoniumverbindungen, insbesondere mit  $H_3Fe(CN)_6$  und  $H_4Fe(CN)_6$ , befähigt ist, haben die Untersuchungen von A. Baeyer und V. Villiger<sup>4</sup> gelehrt. Auf der anderen Seite sind unter den komplexen Säuren, welche mit Sauerstoffbasen Salze zu bilden vermögen, die

---

<sup>1</sup> Vgl. die Löslichkeiten der Alkalijodide bei Abegg und Hamburger, loc. cit., p. 438.

<sup>2</sup> Vgl. A. Skrabal und A. Sperk, Monatsh. f. Chem., 38 (1917), 191.

<sup>3</sup> Vgl. A. Werner, Neuere Anschauungen, 3. Aufl. (Braunschweig 1913), p. 255 ff., und F. Henrich, Theorien der organ. Chem., 3. Aufl. (Braunschweig 1918), p. 430 ff.

<sup>4</sup> Ber. deutsch. chem. Ges., 34 (1901), 2679.

Perhalogenwasserstoffsäuren<sup>1</sup> hervorzuheben. Schließlich bilden nicht nur Säuren, sondern auch viele Metallsalze mit Sauerstoffverbindungen (Dimethylpyron, Phenanthrenchinon, Phosphinoxyde) Doppelverbindungen,<sup>2</sup> so daß die Einreihung unserer Oxalsäureester-Metallperjodidverbindungen in die Klasse der Oxoniumverbindungen berechtigt erscheint. Vorläufig bleibt es noch dahingestellt, ob es der Carbonylsauerstoff oder der Äthersauerstoff der Oxalsäureester ist, welcher gegenüber den Metallperjodiden Oxoniumvalenzen betätigt.

### Präparativer Teil.<sup>3</sup>

Zur Darstellung der Doppelverbindungen wurde die wässrige Lösung des Jodids und Jods mit dem Ester versetzt, wobei in der Regel sofort Fällung eintrat, dann wurde zur Verseifung des überschüssigen Esters stehen gelassen, worauf die Krystalle an der Saugpumpe filtriert, mit wenig Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet wurden.

Zur Ermittlung der Formel wurden die Doppelverbindungen analysiert, indem durch vorsichtiges Glühen bis zur Gewichtskonstanz der Gehalt an Alkalijodid festgestellt und in einer zweiten Probe das Perjod durch Titration bestimmt wurde. Zu letzterem Zwecke wurde die gewogene Probe mit etwas Wasser und Jodkalium versetzt und das freie Jod in dem Maße, als es sich bildete, mit 0·01norm. Thiosulfat reduziert. Dieses Verfahren erforderte etwas Geduld, lieferte aber die besten Resultate.

#### Verbindungen des Oxalsäureäthylesters $C_6H_{10}O_4$ .

Der Ester war ein Kahlbaum'sches Präparat und wurde durch Fraktionierung gereinigt.

Natriumjodidverbindung  $(C_6H_{10}O_4)_4 \cdot NaJ_4$ . Kleine, rotbraune Krystalle, in Wasser ziemlich leicht löslich.

<sup>1</sup> Vgl. A. Steiner, Ber. deutsch. chem. Ges., 7 (1874), 184; J. N. Collie und Th. Tickle, Journ. Chem. Soc., 77 (1900), 1115; A. Hantzsch, Lieb. Ann. der Chem., 349 (1906), 1; R. Wedekind, Ber. deutsch. chem. Ges., 41 (1908), 361.

<sup>2</sup> A. Werner, loc. cit., p. 261.

<sup>3</sup> Von E. Flach.



Die Perjodbestimmung ergab:

Einwage . . . . .	0·0775	0·0651
cm <sup>3</sup> Thiosulfat . . .	23·22	19·45
% Perjod . . . . .	38·03	37·93

Die Bestimmung von NaJ ergab:

Einwage . . . . .	0·4270	0·4009	0·4699
% NaJ . . . . .	11·4	11·6	11·7
Im Mittel:		Gef.	Ber.
% NaJ . . . . .		11·6	11·34
% Perjod . . . . .		38·0	38·47

Der zu geringe Gehalt an Perjod und der zu hohe an NaJ ist durch die hohe Joddampfension erklärt.

Kaliumjodidverbindung (C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.KJ.J<sub>2</sub>. Kleine, je nach der Korngröße braune bis violette Krystalle. Sehr beständig, schwer löslich. Bereits beschrieben.<sup>1</sup>

Rubidiumjodidverbindung (C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.RbJ.J<sub>2</sub>. Kleine, dunkelbraune Krystalle mit Metallglanz. Ziemlich beständig.

Analyse:	Get.	Ber.
% RbJ . . . . .	28·0	28·0
% Perjod . . . . .	33·7	33·5

Ammoniumjodidverbindung (C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.NH<sub>4</sub>J.J<sub>2</sub>. Schwarzblaue, prächtige, metallglänzende Krystalle von großer Beständigkeit und geringer Wasserlöslichkeit.

Analyse	Gef.	Ber.
% Perjod . . . . .	36·7	36·7

Cäsiumjodidverbindung (C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.CsJ.J<sub>2</sub>. Kleine, dunkelbraune, glänzende Krystalle. Die Reindarstellung des Salzes bereitet wegen der Leichtigkeit, mit welcher sich Cäsiumtrijodid bildet, einige Schwierigkeiten. Man verfährt

<sup>1</sup> A. Skrabal, Ber. deutsch. chem. Ges., 50 (1917), 581.

am besten folgendermaßen. Cäsiumjodid wird in Wasser gelöst und nach und nach Jod hinzugefügt, solange letzteres sich löst. Vom Ungelösten wird abgegossen und die Lösung mit Ester überschichtet. Nach mehrtägigem Stehen fällt die Verbindung. Geringe Ausbeute.

Analyse	Gef.	Ber.
% Cs J .....	32·2	32·2
% Perjod .....	31·4	31·5

Kaliumbromidverbindung  $(C_6H_{10}O_4)_2 \cdot KBr \cdot J_2$ . Goldbraune, glänzende Schüppchen. Wenig beständig, leicht löslich. Geringe Ausbeute.

Analyse	Gef.	Ber.
% KBr .....	18·4	17·9
% Perjod .....	37·1	38·2

Natriumquecksilberjodidverbindung  $(C_6H_{10}O_4)_4 \cdot 3NaJ \cdot HgJ_2 \cdot J_4$ . Rotbraune Krystalle, die an der Luft leicht Jod abgeben. Quecksilberjodid wird in konzentrierter Natriumjodidlösung gelöst, hierauf wird mit Jod und Ester versetzt. Es tritt sofort Fällung ein.

Die Analyse wird zweckmäßig auf folgende Weise durchgeführt. Zur Bestimmung des Quecksilbers löst man eine Probe in Schwefelnatrium und fällt durch Einleiten von  $H_2S$  bis zur Sättigung das Metall als  $HgS$ , das nach dem Waschen mit  $H_2O$  und  $CS_2$  und Trocknen im Goochtiiegel gewogen wird. Zur Bestimmung des Alkalimetalls wurde die Probe mit verdünnter  $H_2SO_4$  am Wasserbad eingedampft, hernach abgeraucht, nach dem Aufnehmen das Schwermetall mit  $H_2S$  gefällt und im Filtrat das Natrium als Sulfat zur Wägung gebracht. Zur Bestimmung des Perjods wurde wie oben verfahren, doch wurde, wie in allen Fällen, wo Schwermetalle vorlagen, an Stelle der Thiosulfatlösung arsenige Säure verwendet.

Analyse	Gef.	Ber.
% Hg .....	10·27	10·02
% Na .....	3·48	3·46
% Perjod .....	24·4	25·40

Kaliumquecksilberjodidverbindung  $(C_6H_{10}O_4)_8 \cdot HgJ_2 \cdot 4KJ \cdot J_8$ . Rötbraune Krystalle. Verhalten, Darstellung und Analyse wie oben.

Analyse	Gef.	Ber.
% Hg .....	6·09	6·06
% K .....	4·77	4·72
% Perjod .....	29·02	30·76

Kaliumkadmiumjodidverbindung  $(C_6H_{10}O_4)_{10} \cdot CdJ_2 \cdot 6KJ \cdot J_{10}$ . Braungrüne, glänzende Krystalle, die leicht Jod abgeben. Zur Analyse auf Kadmium wurde eine Probe mit Natron verseift, mit HCl angesäuert und eingedampft. Der Eindampfrückstand wurde mit  $H_2O$  und etwas HCl aufgenommen, das Metall als CdS gefällt und nach Überführung in  $CdSO_4$  gewogen.

Analyse	Gef.	Ber.
% Cd .....	2·53	2·74
% K .....	5·80	5·72
% Perjod .....	30·11	31·02

Kaliumwismutjodidverbindung  $(C_6H_{10}O_4)_6 \cdot BiJ_3 \cdot 3KJ \cdot J_6$ . Rotbraunes Pulver. Zur Bestimmung des Schwermetalls wurde wie beim Kadmium vorgegangen und das Wismut als  $Bi_2S_3$  gewogen.

Analyse	Gef.	Ber.
% Bi .....	7·60	7·46
% K .....	4·43	4·29
% Perjod .....	27·50	27·97

Überblickt man die dargestellten Verbindungen, so bemerkt man eine gewisse Gesetzmäßigkeit im Aufbau: Einem Atom Perjod entspricht immer ein Molekül Oxalsäureäthylester.

### Verbindungen des Oxalsäuremethylesters $C_4H_6O_4$ .

Die Lösung des Jodids und Jods wurde etwas erwärmt und mit dem geschmolzenen Ester ( $P = 53.5^\circ$ )<sup>1</sup> versetzt. Im übrigen wurde wie beim Äthylester verfahren.

Kaliumjodidverbindung  $(C_4H_6O_4)_2 \cdot KJ \cdot J_4$ . Kleine, blauschwarze, glänzende Krystalle. Leicht löslich.

Analyse	Gef.	Ber.
% KJ .....	17.0	18.24
% Perjod .....	56.0	56.83

Rubidiumjodidverbindung  $(C_4H_6O_4)_2 \cdot RbJ \cdot J_4$ . Dunkle, leichtlösliche Krystalle.

Analyse	Gef.	Ber.
% RbJ .....	21.9	22.17
% Perjod .....	54.5	53.14

Die Salze dieser Gruppe zeigen die übereinstimmende Zusammensetzung: Einem Molekül Methylester entsprechen zwei Atome Perjod.

### Verbindungen des Oxalsäuremethyläthylesters $C_5H_8O_4$ .

Der Mischester wurde nach A. Wiens<sup>2</sup> aus Oxalmethylestersäurechlorid und Äthylalkohol hergestellt. Das Chlorid wurde nach R. Scholl und W. Egerer<sup>3</sup> bereitet.

Kaliumjodidverbindung  $(C_5H_8O_4)_2 \cdot KJ \cdot J_2$ . Kleine, braune Krystalle, die sofort fallen.

Analyse	Gef.	Ber.
% KJ .....	24.40	24.27
% Perjod .....	35.70	37.13

<sup>1</sup> Vgl. A. Skrabal, Monatsh. f. Chem., 38 (1917), 25.

<sup>2</sup> Lieb. Ann., 253 (1889), 289.

<sup>3</sup> Lieb. Ann., 397 (1913), 326.

Rubidiumjodidverbindung  $(C_5H_8O_4)_2 \cdot RbJ \cdot J_2$ . Dunkelbraune, kleine Krystalle.

Analyse	Gef.	Ber.
% Rb J . . . . .	29·15	29·04
% Perjod . . . . .	34·47	34·75

Ammoniumjodidverbindung  $(C_5H_8O_4)_2 \cdot NH_4 J \cdot J_2$ . Dunkelblaue Krystalle.

Analyse	Gef.	Ber.
% Perjod . . . . .	37·47	38·31

Die Zusammensetzung ist analog der der Äthylesterverbindungen. Andererseits erinnert die bedeutende Löslichkeit und die hohe Jodtension an die Methylesterverbindungen.

**Verbindung des Halborthooxalsäuretetraäthylesters  $C_{10}H_{20}O_5$ .**

Der Ester wurde aus Dichlorglykolsäureäthylester und Natriumäthylat nach R. Anschütz<sup>1</sup> dargestellt.

Kaliumjodidverbindung  $(C_{10}H_{20}O_5)_2 \cdot KJ \cdot J_2$ . Braunviolette Krystalle von großer Beständigkeit.

Analyse	Gef.	Ber.
% KJ . . . . .	19·26	19·30
% Perjod . . . . .	29·54	29·53

Sowohl hinsichtlich der Stabilität als der Zusammensetzung erinnert die Verbindung an die des Metaoxalsäureäthylesters.

**Verbindungen des Halborthooxalsäuretetramethylesters  $C_6H_{12}O_5$ .**

Der Ester wurde analog wie der Äthylester bereitet. Je nach der Behandlungsweise konnten aus dem Ester und Jodkalium zwei verschieden zusammengesetzte Verbindungen dargestellt werden.

<sup>1</sup> Lieb. Ann., 254 (1889), 1.

Kaliumjodidverbindung  $(C_6H_{12}O_5)_3 \cdot 2KJ \cdot J_4$ . Dunkelblaue bis schwarze, kleine Krystalle, die in Wasser leicht löslich sind, dargestellt aus einer konzentrischen Lösung von Jodjodkalium und einigen Tropfen des Esters.

Analyse	Gef.	Ber.
% KJ .....	24·88	24·92
% Perjod .....	38·25	38·14

Kaliumjodidverbindung  $(C_6H_{12}O_5)_2 \cdot KJ \cdot J_4$ . Schwarzbraunes Pulver, das leicht Jod abgibt, in Wasser ebenfalls leicht löslich, dargestellt aus einer konzentrierten Jodjodkaliumlösung und der wässrigen Lösung des Esters.

Analyse	Gef.	Ber.
% KJ .....	17·83	16·57
% Perjod .....	47·29	50·70

Der zu hohe Gehalt an KJ und der wesentlich zu geringe an Perjod ist auf die hohe Jodtension zurückzuführen.

Sowohl beim Halborthoester als auch beim Metaester sind die Äthylverbindungen beständiger als die Methylverbindungen.