

# Über die Sorption von Joddampf durch einige anorganische Stoffe

Von

ERNST BEUTEL und ARTUR KUTZELNIGG

Aus dem Technologischen Institut der Hochschule für Welthandel in Wien

(Mit 5 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 16. Juni 1933)

## I. Fragestellung.

Während der *Sorption von Jod aus wässriger Lösung* oder aus seinen *Lösungen in organischen Flüssigkeiten* viele und eingehende Arbeiten gewidmet sind, wobei insbesondere die Aufnahme durch Stärke und verwandte Stoffe Berücksichtigung fand, ist das *Sorptionsvermögen anorganischer Stoffe für Joddampf* bisher nur wenig geprüft worden. Die vorliegende Untersuchung bezweckt einerseits, an Hand zahlreicher Versuchsergebnisse zu ermitteln, ob und wie weit das *Sorptionsvermögen* durch die chemische Eigenart des Adsorbens beeinflusst wird; andererseits sollte die *Farbe der Sorbate* besondere Beachtung finden.

## II. Literaturübersicht.

1. WALKER und KAY<sup>1</sup> beobachteten die Bildung eines braunen Stoffes sowohl bei der Fällung von *Magnesiumoxyd* aus jodhaltiger Lösung als auch bei der Einwirkung von Joddampf auf Magnesiumoxyd und stellten fest, daß es sich um einen Adsorptionsvorgang handelt.

2. GUICHARD<sup>2</sup> untersuchte die Adsorption von Joddampf durch *Kiesel*, *Opal*, *Achat*, *Aluminiumoxyd*, *Magnesiumoxyd*, *Berylliumoxyd* und *Kohle*.

Seinen Feststellungen ist zu entnehmen, daß die Einstellung des Gleichgewichtes sehr lange Zeit erfordert. (Versuchsdauer bis zu 18 Monaten), und daß das Sorptionsvermögen des Magnesium- und des Berylliumoxyds in hohem Maße von der Darstellungsweise, bzw. der Glühtemperatur abhängig ist. Die Sorbate an Magnesiumoxyd werden als gelb bis braun be-

<sup>1</sup> J. WALKER und S. A. KAY, Proc. of the Royal Soc. of Edinburgh, 1896, S. 236, nach Chem. Centr. 1897, (I), S. 537.

<sup>2</sup> M. GUICHARD, Compt. rend. 151, 1910, S. 236.

zeichnet (Jodgehalt maximal 18.9%), ein Sorbat an Aluminiumoxyd als schwarz (Jodgehalt nach 18 Monaten 13.4%).

3. SCHERINGA<sup>3</sup> fand, daß Sand und Asbest, die neben Jod in einem Exsikkator liegen, infolge der Adsorption von Jod schwerer werden.

4. In jüngster Zeit untersuchte DE BOER die Adsorption von Joddampf durch dünne, im Vakuum sublimierte *Salzschichten* (Kalziumfluorid, Bariumfluorid, Bariumchlorid).

Er nimmt an, daß Kristallflächen heteropolarer Verbindungen in den Jodatomen Dipole induzieren, die weitere Jodatome anziehen usw., so daß eine mehrmolekulare Adsorptionsschicht gebildet wird<sup>4</sup>. Die Lichtabsorption der Adsorbate ist gegenüber der des festen Jods nach Violett verschoben, u. zw. bei BaF<sub>2</sub> mehr als bei CaF<sub>2</sub>, was auf die verschieden starke Polarisation durch die Salze zurückgeführt wird<sup>5</sup>. Für CaF<sub>2</sub> wird als obere Grenze eine Schicht von 11 Molekeln angenommen<sup>6</sup>, für BaF<sub>2</sub> von 6 bis 7 Molekeln<sup>5</sup>, während BaCl<sub>2</sub> Jod monomolekular adsorbieren soll<sup>7</sup>.

5. Einen *Einfluß der Krümmung der adsorbierenden Fläche auf die Dicke der Adsorptionsschicht* beobachtete J. WULFF<sup>8</sup>.

Während an ebenen Glasplatten Jod (aus einem gerichteten Molekularstrahl) monomolekular aufgenommen wird, werden in Kapillaren Schichten von 7 Molekeln Dicke erhalten.

6. K. A. HOFMANN<sup>9</sup> berichtet nach Versuchen mit LECUS und GALOTTI über die *Bindung von Jod durch Magnesiumhydroxyd zu einem tief rotbraunen Produkt*.

Er ist der Auffassung, daß eine Adsorption durch allgemeine, nicht spezifische Oberflächenkräfte nicht vorliegen könne, da *Zinkoxyd*, *Faser-tonerde* und *Silikagel* nur wenig Jod locker adsorbieren und nimmt an, daß chemische Kräfte wirksam sind, wobei aber erst größere Aggregate von mindestens 10 Mg(OH)<sub>2</sub>, J<sub>2</sub> zu J<sub>2</sub>...10 Mg(OH)<sub>2</sub> anzulagern vermögen.

7. CHILTON und RABINOWITSCH<sup>10</sup> prüften die Sorption von Jod durch *Heulandit* und *Chabasit*.

Sie geben an, daß sich dieser rosabraun, jener gelbbraun färbt und daß die Färbung des Chabasits sehr beständig sei. Aus der Art des Absorptionsspektrums wird geschlossen, daß das sorbierte Jod molekular gebunden ist. Die Möglichkeit von mehreren verschieden stark gebundenen Sorbatschichten wird erörtert.

<sup>3</sup> K. SCHERINGA, Chem. Weekbl. 8, 1911, S. 11.

<sup>4</sup> J. H. DE BOER, Z. physikal. Chem. B 3, 1929, S. 407.

<sup>5</sup> J. H. DE BOER, Z. physikal. Chem. B 14, 1931, S. 149; Ztschr. Physik 65, 1930, S. 489.

<sup>6</sup> J. H. DE BOER, Z. physikal. Chem. B 13, 1931, S. 153.

<sup>7</sup> J. H. DE BOER, Z. physikal. Chem. B 17, 1932, S. 161.

<sup>8</sup> J. WULFF, Nature, 123, 1929, S. 682; Naturwiss. 17, 1929, S. 389.

<sup>9</sup> K. A. HOFMANN, Sitzb. Ak. Wiss. Berlin, 1931, S. 536.

<sup>10</sup> D. CHILTON und E. RABINOWITSCH, Z. physikal. Chem. B 19, 1932, S. 107.

### III. Versuchsbedingungen.

a) Zu unseren Versuchen dienten mit festem Jod beschickte Exsikkatoren, in denen sich die Proben auf Uhrgläschen von 4 cm Durchmesser befanden. Da uns die *Färbung* der Sorbentien im Joddampf als Nachweis der Sorption diene, kamen nur weiße oder hellfarbene Stoffe in Betracht.

Einige Stoffe färbten sich im Joddampf schon nach wenigen Minuten, andere erheblich langsamer oder unmerklich. Die für die Gasadsorption kennzeichnende, fast momentane Einstellung des Adsorptionsgleichgewichtes<sup>11</sup> war nicht zu erwarten, da die Pulver nicht evakuiert wurden und daher erst die adsorbierte Luftschicht durch das Jod verdrängt werden mußte. Immerhin war die Feststellung überraschend, daß der Verdrängung eines Gemisches idealer Gase durch den schweren Joddampf in vielen Fällen starke Widerstände entgegenstehen.

b) Die Färbung der Pulver wird durch *Verreiben mit Jod* sehr beschleunigt, auf welche Weise auch bei solchen Stoffen ein Sorptionsvermögen festgestellt werden konnte, die im Exsikkator neben Joddampf unverändert blieben. Gegen den Einwand, daß es sich hier um bloße mechanische Verteilung des festen Jods handle, sprechen mehrere Beobachtungen: Einmal werden durchaus nicht alle feinpulverigen Stoffe durch Verreiben mit Jod deutlich gefärbt, zweitens nehmen solche Stoffe, die sich im Joddampf zwar rasch, aber nur schwach anfärben (Zinkweiß) auch nach Verreiben mit einem großen Überschuß an Jod keine tiefere Färbung an. Eine weitere Beobachtung wird unter c) angeführt.

Zu berücksichtigen ist auch die Tatsache, daß die Eigenschaften mancher Stoffe durch *Pulvern* weitgehend verändert werden. Für den vorliegenden Fall besonders wichtig ist die Feststellung HÜTTIGS und KANTORS<sup>12</sup>, daß das Sorptionsvermögen des Zinkoxyds für organische Farbstoffe durch Pulvern nicht nur quantitativ, sondern auch qualitativ geändert wird. Unsere Versuche zeigten, daß mitunter auch das Sorptionsvermögen für Jod durch das Pulvern merklich beeinflußt wird, wobei aber nicht nur eine Begünstigung, sondern auch eine Hemmung stattfinden kann. Eine Veränderung des Sorptionsvermögens ist jedoch nicht zu befürchten, wenn das Verreiben ohne stärkere Druckanwendung geschieht.

<sup>11</sup> Vgl. z. B. H. FREUNDLICH, Kapillarchemie IV. Auflage, I, S. 152.

<sup>12</sup> G. F. HÜTTIG und M. KANTOR, Z. anal. Chem. 86, S. 95.

c) Stoffe, die sich im Exsikkator neben Jod nicht oder nur langsam färbten, wurden, soweit sie hitzebeständig waren, zur Kontrolle der bei b) erhaltenen Ergebnisse, mit einigen *Jodkristallen* gemengt, im Glühröhrchen oder in Proberöhren *erhitzt*, bis das Jod eben verdampft war. Nach erfolgter Abkühlung kann man in der Regel dieselbe Färbung beobachten, wie man sie durch Verreiben erzielt. In einigen Fällen läßt sich die Sorption auch dadurch beschleunigen, daß man die Pulver, bevor man sie in den Exsikkator bringt, kurz erhitzt.

Aus dem unter b) und c) Angeführten geht hervor, daß es offenbar die *adsorbierte Lufthaut* ist, die die *Jodaufnahme* mehr oder weniger stark *verzögert*.

Die jeweilige *Ausführungsform des Versuches* wird im folgenden kurz mit (a), (b) oder (c) bezeichnet.

Zur *Kennzeichnung der Färbungen* diene das *Pulfrich-Photometer* von *Zeiß* in Verbindung mit dem *Zusatzapparat* nach *KRÜGER*<sup>13</sup>. Jede Farbe wird durch eine *Ziffer*, die den Farbton (24teiliger Farbkreis nach Wilhelm Ostwald) und durch *zwei Buchstaben*, die den Weiß- und Schwarzgehalt angeben, bestimmt<sup>14</sup>.

(1—3 bedeuten gelb, 3—6 kreß; die hellsten Farben werden mit den ersten, die dunkelsten mit den letzten Buchstaben des Alphabets bezeichnet.)

In einigen Fällen wurden Remissionskurven aufgenommen.

#### IV. Ergebnisse der Versuche.

Die untersuchten Verbindungen sind nach den *Gruppen des periodischen Systems* geordnet. (Die Verbindungen der ersten Gruppe werden aus Zweckmäßigkeitsgründen zuletzt behandelt.)

##### Zweite Gruppe:

1. *Magnesiumoxyd*<sup>15</sup>. Lockere Magnesia usta, Schüttvolumen 10  $cm^3/g$ , Glühverlust 5·6%. — Ein auf das lose aufgehäufte Pulver gelegter Jodkristall bildet um sich herum augenblicklich einen tief rostbraun gefärbten Hof, der sich zu Gelbbraun abschwächt und schließlich in hellem Gelb verläuft. Die Farbe des

<sup>13</sup> Vgl. das Einlageblatt zu „Meß 430 b“ der Firma Carl Zeiß.

<sup>14</sup> Vgl. z. B. WILHELM OSTWALD, Einführung in die Farbenlehre.

<sup>15</sup> Vgl. Literaturübersicht, Punkte 1, 2 und 6.

Sorbates ist also von der aufgenommenen Jodmenge abhängig.

Im Exsikkator färbt sich das Häufchen am raschesten an den Rändern, so daß die hellen Färbungen nur dadurch gleichmäßig erhalten werden können, daß man sorgfältig durchmischt. Nach verschiedenen Einwirkungszeiten wurde die *Remissionskurve der Sorbate* und unmittelbar hierauf der *Jodgehalt* bestimmt.

Zur Jodbestimmung wurden einige Zehntelgramme des Pulvers in ein etwa 50 cm<sup>3</sup> fassendes Kölbchen eingewogen, mit einer Mischung von Schwefelkohlenstoff und Toluol geschüttelt und mit n/100 Natriumthiosulfatlösung bis zur Entfärbung der ursprünglich roten Lösung titriert<sup>16</sup>. (Kräftiges Schütteln nach jedem Zusatze ist erforderlich.)

Die Remissionskurven sind in Fig. 1 dargestellt. Bei jeder Kurve ist der zugehörige Jodgehalt vermerkt. Auf die Auswertung der Fig. 1 wird im Abschnitt V eingegangen.

In Tafel 1 sind die *Jodgehalte* nach (a) und (b) erhaltener Sorbate den Farbzeichen gegenübergestellt.

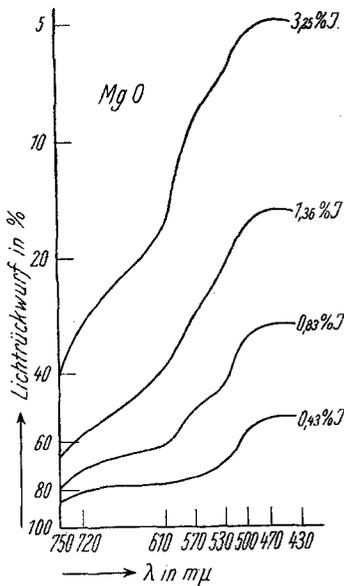


Fig. 1.

Tafel 1.

Jodgehalt	Farbzeichen		Jodgehalt	Farbzeichen	
	(a)	(b)		(a)	(b)
0·2	—	1 ba	2·0	—	3·7 kc
0·43	1 ca	—	3·25	5·4 od	—
0·83	2·1 fa	—	4·0	—	4·9 md
1·0	—	2·4 fb	10·0	—	5·7 od
1·36	3·2 ib	—			

Tafel 1 zeigt, daß bis zu einem Jodgehalt von etwa 2% sich sowohl nach (a) als auch nach (b) annähernd dieselben Farbzeichen ergeben, woraus zu schließen ist, daß Jodmengen unter 2% nach (b) vollkommen sorbiert werden, während bei größeren Mengen ein Teil lediglich mechanisch beigemischt bleibt, ohne aber die Farbe der Sorbate erheblich zu beeinflussen.

<sup>16</sup> Nach einem von E. GRÜNSTEIDL im hiesigen Institut erprobten Verfahren. — Vgl. Mikrochemie, 12, 1932, S. 181.

Nach HOFMANN<sup>9</sup> nimmt Magnesiumoxyd aus trockener Umgebung nur wenig Jod auf und erlangt erst in dem Maße, als es sich hydratisieren kann, die Fähigkeit, Jod zu lösen, wobei das Maximum der Jodaufnahme bei dem Hydrat  $Mg(OH)_2$  liegt. In der Tat zeigte sich, daß ein Magnesiumoxydpräparat, das durch Glühen von gefällttem Magnesiumkarbonat gewonnen wurde, sich in einer mit Wasserdampf gesättigten Jodatmosphäre viel intensiver färbte, als in einer mit Schwefelsäure getrockneten. Im ersten Fall ging die Farbe schließlich sogar in ein Blauschwarz über.

In Anbetracht des Glühverlustes von 5.6% ist eine teilweise Hydratisierung unseres Präparates wahrscheinlich. Gleichwohl scheint für das Sorptionsvermögen der *Magnesia usta* in erster Linie die besondere Art der Oberflächenentwicklung maßgebend zu sein, wofür der Vergleich mit dem Verhalten des Zinkoxyds spricht.

2. *Zinkoxyd. Lana philosophica* (durch Verbrennen von Zink hergestelltes Zinkoxyd) vermag nach K. A. HOFMANN<sup>9</sup> nur wenig Jod locker zu adsorbieren. In Anbetracht der *mannigfaltigen Zustandsformen*, in welchen das Zinkoxyd auftreten kann, und deren recht erheblich verschiedenen Eigenschaften<sup>17</sup> war indes zu erwarten, daß auch das Zinkoxyd bei geeigneter Darstellungsweise ein dem Magnesiumoxyd ähnliches Verhalten zeigen würde, was Versuche bestätigten. Ein Oxydpräparat, das durch Zersetzung von basischem Zinkkarbonat<sup>18</sup> bei 300° erhalten wird, also der *Magnesia usta* annähernd entspricht (Schüttvolumen 3.1  $cm^3/g$ ) färbt sich im Joddampf ebenso stark rotbraun wie diese. Die übrigen Zinkoxydformen färbten sich weit weniger, doch lassen sich recht kennzeichnende Unterschiede beobachten.

Wenn bei Magnesiumoxyd der *Einfluß der Hydratisierung* zu  $Mg(OH)_2$ , das nach HOFMANN Jod besonders stark adsorbiert, nicht außer acht zu lassen ist, liegen die Verhältnisse bei Zinkoxyd insofern anders, als dieses, obwohl bei Zimmertemperatur dem Hydroxyd gegenüber instabil<sup>19</sup>, nur außerordentlich langsam in dieses übergeht. Nach H. SCHMEISER<sup>19</sup> ist an einem aus Karbonat gewonnenen Zinkoxyd, nach sechswöchiger Aufbewahrung unter Wasser, noch keine Veränderung röntgenspektroskopisch nachweisbar. Dementsprechend zeigten sich auch bei unseren Sorptionsversuchen in trockener und in feuchter Atmosphäre keine Unterschiede.

Die Ausführungsformen (a), (b) und (c) führten zu demselben Ergebnis.

In Tafel 2 sind die *Farbzeichen* und die nach 18 Stunden

<sup>17</sup> Vgl. E. BEUTEL und A. KUTZELNIGG, *Monatsh. Chem.* 61, 1932, S. 69, bzw. *Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb)* 141, 1932, S. 437. — G. F. HÜTTIG und Mitarbeiter, *Z. anorg. Chem.* 198, 1931, S. 206, 219; 199, 1931, S. 149.

<sup>18</sup> „Zinkkarbonat“, von Schering-Kahlbaum.

<sup>19</sup> G. F. HÜTTIG und H. MÖLDNER, *Z. anorg. Chem.* 211, 1933, S. 373, bzw. 378.

und nach 14 Tagen aufgenommenen *Jodmengen* der untersuchten Präparate zusammengestellt<sup>20</sup>. [Farbzeichen nach (b); ZnO : J = 10 : 1.]

Tafel 2.

Nr.	Präparat	Farbzeichen	Farbe	Jodgehalt nach	
				18 Stdn.	14 Tagen
1	ZnO aus Karbonat (300°)	5·4 <i>sg</i>	rotbraun	1·6	4·45
2	ZnO, bei 1000° gegläht . .	3·2 <i>hc</i>	gelblich	—	—
3	Basisches Zinkkarbonat . .	3·75 <i>pf</i>	gelbbraun	0·34	1·63
4	ZnO, gefällt (100°) . . . .	4·8 <i>nf</i>	dunkelrosa	0·43	1·14
5	ZnO aus Oxalat (400°) . .	3·7 <i>gb</i>	rosa	0·16	—
6	Zinkoxalat-Dihydrat . . . .	1·7 <i>db</i>	hellgelblich	—	—
7	ZnO, Merck, p. an. . . . .	3·7 <i>hc</i>	rötlich	—	—
8	ZnO, bei 1000° gegläht . .	2·6 <i>hd</i>	gelblich	—	—
9	ZnO aus Nitrat . . . . .	—	unverändert	0·0	0·0
10	Zinknitrat . . . . .	—	„	—	—

Tafel 3 enthält die *mit verschiedenen Zinkweißsorten* erhaltenen Ergebnisse. [Farbzeichen nach (a).]

Tafel 3.

Nr.	Sorte	Farbzeichen	Farbe	Jodgehalt nach Tgn.		
				1	5	14
1	Peterswalde, Weißsiegel	3·5 <i>fc</i>	rötlich	0·21	—	0·31
2	dtto., gerieben . . . . .	3·1 <i>hc</i>	s. Text	—	—	—
3	Peterswalde, Grünsiegel	2·8 <i>gc</i>	gelblich	0·23	0·3	0·3
4	dtto., gerieben . . . . .	3·0 <i>gc</i>	s. Text	—	0·3	—
5	Peterswalde, Rot- und Grausiegel . . . . .		gelblich	—	—	—
6	Geb. Dudek, Weißsiegel	3·8 <i>fc</i>	rötlich	—	0·32	—
7	„ „ Goldsiegel	3·8 <i>fc</i>	rötlich	—	—	—
8	„ „ Grünsiegel	1·9 <i>db</i>	hellgelblich	—	0·073	—
9	„ „ Rotsiegel	1·1 <i>cb</i>	„	—	0·076	—
10	S. E. Goldschmidt, Zink- weiß „Sonnenmarke“ Grünsiegel . . . . .	3·4 <i>eb</i>	rötlich	—	0·19	—
11	S. E. Goldschmidt, Zink- oxyd Segoldus, Grausiegel . . . . .	1·9 <i>db</i>	hellgelblich	—	—	—
12	S. E. Goldschmidt, Zink- weiß Top, Weißsiegel	1·0 <i>ca</i>	„	—	—	—

<sup>20</sup> Da nach den Angaben GUICHARDS die Einstellung des Gleichgewichtes lange Zeit erfordert, wurde auch ein *Dauerversuch* angesetzt, über dessen Ergebnisse berichtet werden soll.

In Fig. 2 sind für Zinkoxyd aus Karbonat die verschiedenen Jodgehalten entsprechenden *Remissionskurven* dargestellt. (In Abschnitt V wird auf die Beziehung zwischen Jodgehalt und Farbe noch näher eingegangen.)

*Aus dem* in den Tafeln 2 und 3 und in der Figur 2 niedergelegten *Beobachtungsmaterial ergibt sich das folgende:*

a) Das *Sorptionsvermögen* des Zinkoxyds ist in hohem Maße von seiner *Herstellungsart* abhängig. Weitaus am stärksten sorbiert das aus basischem Karbonat bei 300° gewonnene Präparat, verhältnismäßig wenig Jod vermögen die durch Verbrennung von Zink erhaltenen Sorten (Zinkweiß) aufzunehmen, kein merkliches Sorptionsvermögen besitzt das stabil kristallisierte Zinkoxyd, das durch Zersetzung des Nitrates oder durch Glühen des Karbonates bei 1000° erhalten wird.

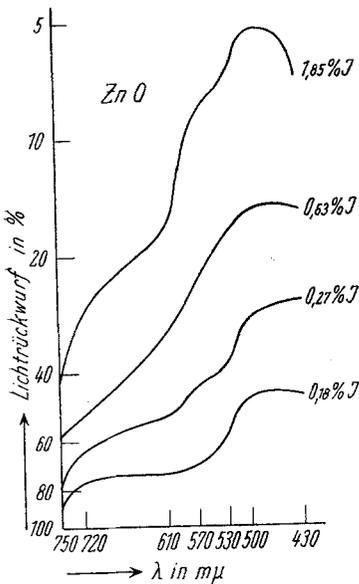


Fig. 2.

b) Es besteht eine deutliche *Beziehung* zwischen dem *Sorptionsvermögen der Ausgangsstoffe* (Zinknitrat, Oxalat, basisches Karbonat) und demjenigen der aus ihnen *durch thermische Zersetzung gewonnenen Oxydpräparate*.

Basisches Zinkkarbonat, das das am stärksten sorbierende Oxyd gibt, sorbiert selbst bereits stark; Zinkoxalat sorbiert nur schwach; dementsprechend

ist das Sorptionsvermögen des daraus gewonnenen Oxyds schwächer als das des Präparats 1. Zinknitrat sorbiert selbst nicht und gibt das nicht sorbierende Präparat 9.

Diese Tatsache belegt recht anschaulich den von HÜTTIG auf Grund von Versuchen über katalytische Aktivität und über die Adsorption organischer Farbstoffe an Zinkoxyd ausgesprochenen Satz<sup>21</sup>: „daß die aus verschiedenen Ausgangsstoffen durch thermischen Zerfall entstandenen Zinkoxyde in ihren ersten Lebensstadien nicht gleich sind, sondern noch wesentliche

<sup>21</sup> G. F. HÜTTIG und W. NEUSCHUL, *Z. anorg. Chem.* 198, 1931, S. 222, 3. Absatz.

Merkmale desjenigen Stoffes zeigen, aus welchem sie entstanden sind“.

c) An einem und demselben Präparat können mit *steigendem Jodgehalt verschiedene* (gelb- bis rotbraune) Töne auftreten (vgl. Fig. 2). Verschiedene Präparate sind mitunter *trotz gleichen Jodgehaltes verschieden gefärbt* (vgl. Tafel 3, Nr. 1 und 3).

d) *Zerreiben des Zinkweißes unter starkem Druck* beeinflusst ein wenig die Farbe der Sorbate<sup>22</sup>, wobei aber zu berücksichtigen ist, daß das Zinkoxyd durch das Pulvern bräunlich verfärbt wird. Der aufgenommenen Jodmenge nach ist ein Unterschied zwischen dem geriebenen und dem ursprünglichen Präparat nicht festzustellen (Tafel 3, Nr. 3 und 4).

e) *Verschiedene Zinkweißsorten unterscheiden sich* in bezug auf die Färbung, die sie im Joddampf annehmen, mehr oder weniger stark. Die feinsten Sorten (Goldsiegel, Weißsiegel, eventuell auch Grünsiegel) färben sich im allgemeinen rötlich, die übrigen gelblich. Diese Unterschiede könnten unter Umständen zur *Unterscheidung verschiedener Zinkweißsiegelmarken* herangezogen werden.

---

3. *Berylliumoxyd* (durch Glühen des Nitrates gewonnen) ist nach drei Wochen braunrosa gefärbt (3·7 hc).

---

Die *Verbindungen der Erdalkalimetalle* zeigen bemerkenswerte Unterschiede in ihrem Verhalten gegen Jod.

Da eine Variation der Darstellungsweise nicht vorgenommen wurde, muß allerdings die Frage, wieweit es sich um spezifische Einflüsse der Stoffe und wieweit um die Wirkung der Oberflächenentwicklung handelt, noch offenbleiben.

#### 4. *Kalziumverbindungen.*

a) *Kalziumhydroxyd* nimmt Jod nach (a) und (b) ebenso rasch wie *Magnesia usta* und *Zinkoxyd* auf. Auch die Färbungen verändern sich mit steigendem Jodgehalt in ähnlicher Weise.

Daß sie stumpferen Charakter haben, dürfte seine Ursache in der physikalischen Beschaffenheit der Präparate haben. Im Vergleich mit der leuchtend weißen *Magnesia usta* erschien das *Kalziumhydroxyd* matter und auch schwach gelbstichig.

---

<sup>22</sup> Zwei Zinkweißsorten, die ursprünglich gut zu unterscheiden waren, waren dies nach dem Zerreiben nicht mehr (Tafel 3, Nr. 1 und 3, 2 und 4).

Die *Farbzeichen* einiger nach (b) gewonnener Sorbate sind in Tafel 4 zusammengestellt.

Tafel 4.

Verhältnis Ca (OH) <sub>2</sub> :J	Farbe	Farbzeichen
100:1	rosa	3·8 fb
50:1	braun	4·0 kd
10:1	dunkelrotbraun	5·2 gg

Die Adsorption von *Jod aus der Lösung in Tetrachlorkohlenstoff* führt nach W. A. R. WILKS<sup>23</sup> zur Bildung eines dunkelvioletten bis fast schwarzen Produktes. Auch nach längerer Einwirkung von dampfförmigem Jod konnten wir Ähnliches beobachten.

b) Frisch gebranntes *Kalziumoxyd* färbte sich im Exsikkator über Schwefelsäure (konz.) anfänglich viel langsamer als in feuchter Atmosphäre, schließlich aber fast ebenso stark.

c) *Kalziumkarbonat*, gefällt, nahm nach (a) und (b) dieselbe Rosafärbung an (3·6 da), gepulverter Kalkspat färbte sich schwach gelblich. Auch geschliffener Marmor sorbiert Joddampf merklich.

d) *Kalziumsulfat*, gefällt, hatte nach 6 Tagen keine Spur Jod aufgenommen.

e) *Kalziumfluorid* färbt sich nach (b) (CaF<sub>2</sub>: J = 10:1) hellgelbbraun (1·9 db).

### 5. Strontiumverbindungen.

*Strontiumsulfat* und *-karbonat* adsorbieren nur sehr wenig Jod, auffallend ist dagegen das Verhalten des *Strontiumhydroxyd-oktahydrates*, das sich im Exsikkator schon in wenigen Stunden dunkelveil färbt. Auch größere Kristalle verhalten sich so und zeigen grünlichen Metallglanz. Im Verlaufe von einigen Tagen verschwindet diese Färbung jedoch wieder, obwohl die Atmosphäre mit Joddampf gesättigt bleibt, und macht einer rötlichgelben Platz, wonach sich das Pulver feucht anfühlt. In Anbetracht dieser Tatsache sowie der raschen Anfärbung großer Kristalle kann es sich hier kaum um reine Adsorption handeln. Das System SrO—H<sub>2</sub>O—J<sub>2</sub> bedarf daher zur Erklärung der beschriebenen Erscheinungen einer näheren Untersuchung.

### 6. Bariumverbindungen.

Das *Hydroxyd*, *Karbonat* und *Sulfat* des Bariums färben sich nach (a) nur schwach gelblich.

<sup>23</sup> W. A. R. WILKS, Kolloid-Z. 11, 1912, S. 15.

## 7. Kalomel.

*Quecksilber-1-Chlorid* färbt sich im Joddampf allmählich zitronengelb. Nach einiger Zeit treten rote Punkte auf, von welchen aus die Umwandlung in eine rote Substanz fortschreitet. Die Färbung ist, im Gegensatz zu dem Verhalten stark sorbierender Stoffe, auf die Oberfläche beschränkt. An *Quecksilber-2-Chlorid* wurde keine Verfärbung beobachtet. Man wird daher annehmen können, daß hier eine chemische Einwirkung des Joddampfes vorliegt, wobei etwa die Verbindung  $\text{HgCl}_2 \cdot \text{HgJ}_2$  (bzw.  $\text{HgClJ}$ )<sup>24</sup> gebildet werden könnte.

## Dritte Gruppe des periodischen Systems.

1. *Aluminiumoxyd*. GUICHARD<sup>2</sup> fand, daß ein bei 600° geglähtes Oxyd in 18 Monaten 13·4% Jod gebunden hatte und nach dieser Zeit schwarz gefärbt war. Ein aus Amalgam gewonnenes Oxyd war nach 5 Monaten braun. — Nach HOFMANN<sup>9</sup> vermag *Fasertonerde* nur wenig Jod zu absorbieren.

In der Tat färbt sich *Fasertonerde* (MERCK, pro An.) im Exsikkator neben Jod recht wenig. Verreibt man sie aber mit 10% Jod, so färbt sie sich lebhaft gelbbraun, desgleichen wenn man mit Jod gemischt erwärmt und wieder auskühlen läßt. Auch wenn man das Pulver für sich kurz erhitzt, nimmt es nach dem Auskühlen Jod rascher als ursprünglich auf (deutliche Färbung nach etwa einer Stunde). Diese Erscheinungen können in der schon früher (S. 102) besprochenen Weise gedeutet werden (adsorbierte Lufthaut). — *Fasertonerde*, die in der Achatreibschale kräftig gerieben wurde, färbt sich merklich rascher als ungeriebene.

Die Farbzeichen der Tafel 5 kennzeichnen die beschriebenen Verhältnisse.

Tafel 5.

Fasertonerde, nach (a), 4 Tage . . .	1 fc
Fasertonerde, gerieben (a), 4 Tage . .	2·4 me
Fasertonerde, nach (b), 10% J . . .	3·75 pe

2. Großes Sorptionsvermögen zeigte auch ein *basisches Aluminiumazetat* (MERCK). Farbzeichen nach (a): 3·8 md, hellbraungelb.

<sup>24</sup> Vgl. GMELINS Handbuch 5/II, 1914, S. 638; K. G. NAIK und M. D. AVASARE, Journ. Amer. Chem. Soc. 45, S. 2769, erhielten die Verbindung  $\text{HgClJ}$  durch Einwirkung alkoholischer Jodlösung auf  $\text{HgCl}$ .

## Vierte Gruppe des periodischen Systems.

1. *Silikagel*<sup>25</sup> verhält sich ganz ähnlich wie Fasertonerde: sehr langsame Färbung nach (a), rasche Färbung nach (b) und (c). — Die Färbung ist nach (a) rosa, nach (b) braunrosa, nach (c) himbeerrot. — Einfluß des vorherigen Erhitzens ist bei Silikagel besonders deutlich.

Neben der Sauerstoffbeladung, die für Silikagel ebenso wie für Fasertonerde und eine Anzahl anderer Stoffe durch eine frühere Untersuchung des einen von uns<sup>26</sup> nachgewiesen wurde, ist hier noch zu berücksichtigen, daß Silikagel etwa 4% Wasser hartnäckig festhält (dieses ist auch durch Erhitzen auf 300° im Vakuum nicht auszutreiben)<sup>27</sup>, was der Jodsorption ebenfalls hinderlich sein könnte. Wir gingen zur Gewinnung eines rasch sorbierenden Präparates in der Weise vor, daß wir das Pulver in einer Proberöhre nur so lange mäßig erhitzten, bis das anfängliche starke Aufwallen nachgelassen hatte. Stärkeres Erhitzen vermindert das Adsorptionsvermögen<sup>27</sup> und kam daher nicht in Betracht.

In der Achatreibschale unter kräftigem Druck gepulvertes Silikagel färbt sich viel schwächer als das unbehandelte. Das steht mit den Angaben BERLS und BURCKHARDTS<sup>27</sup> in Einklang, wonach durch Pressung des (nassen) Gels die innere Struktur zerstört und die Adsorptionsfähigkeit geschädigt wird.

Die *Farbzeichen der besprochenen Präparate* sind in Tafel 6 zusammengestellt.

Tafel 6.

Silikagel, (a), 4 Tage . . . . .	2·75 ca
„ gerieben (a), 4 Tage . . . . .	1·0 ca
„ (b) . . . . .	4·0 id
„ (c), 4 Tage . . . . .	5·8 id

2. An *Kieselgur* konnte wider Erwarten weder nach (a) noch nach (b) oder (c) eine Färbung beobachtet werden.

3. *Glasstaub* und *Glaswolle* adsorbieren Jod unter merklicher Braunfärbung (Einfluß der Oberflächenentwicklung)<sup>28</sup>.

Farbzeichen für Glasstaub nach (b): z. B. 3·9 od. Nach (c)

<sup>25</sup> Präparat der Firma Spitzer und Wilhelm, Vösendorf bei Wien.

<sup>26</sup> A. KUTZELNIGG, Ber. D. ch. G. 63, 1930, S. 1753.

<sup>27</sup> E. BERL und H. BURCKHARDT, Z. anorg. Chem. 171, S. 117.

<sup>28</sup> DE BOER<sup>6</sup> hatte gefunden, daß die Adsorption des Joddampfes durch die Glaswände seines Apparates nicht mehr zu vernachlässigen war, sobald diese mit Flußsäure gespült worden waren. Vgl. auch J. WULFF, Anmerkung 8.

färbt sich Glasstaub rotbraun, nach (a) dagegen nur schwach gelblich. — Glaswolle färbte sich auch nach (a) kräftig braun.

4. An *Fullererde*, *Kaolin*, *Talk* ist schon nach (a) eine Färbung zu beobachten. Diese war am stärksten (braungelb) an Fullererde, am schwächsten (gelblich) bei Talk.

5. *Carbo medicinalis* (Merck) verändert sich im Joddampf nicht sichtbar. Ihr Sorptionsvermögen für Jod ist gleichwohl außerordentlich groß. Eine Probe enthielt nach 43 Stunden 38% Jod!

6. *Titandioxyd*, *Zinndioxyd* und *Bleiglätte* nehmen nach (a) Jod unter schwacher Verfärbung auf; diese ist (nach 14 Tagen) bei  $TiO_2$  gelblich, bei  $SnO_2$  mehr rötlich.  $PbO$  färbt sich dunkler rotbraun.

#### Fünfte Gruppe des periodischen Systems.

1. *Antimon-3-Oxyd* (pro An., Merck nimmt nach (a) ungewöhnlich rasch Jod auf. Schon nach wenigen Minuten erscheint es gelbbraun, später rotbraun. Farbzeichen: nach (b) ( $Sb_2O_3 : J = 10 : 1$ ) 4·5 le.

Antimon-3-Oxyd verhält sich sowohl hinsichtlich der Färbung als der Sorptionsgeschwindigkeit recht ähnlich wie *Magnesia usta* und *Zinkoxyd* aus *Karbonat*.

2. Das Verhalten des *Arsen-3-Oxyds* ist dem des Antimonoxyds ganz entgegengesetzt, es gehört zu den wenigen Stoffen, die sich nach (a) nicht im mindesten verändern. Nach (b) ( $As_2O_3 : J = 10 : 1$ ) färbt es sich jedoch rasch rosa (Farbzeichen 3·7 ec) und auch nach (c) rosa bis braun.

#### Sechste Gruppe des periodischen Systems.

*Schwefelblumen* färben sich nach (a) und (b) braun. Farbzeichen nach (b): 2·5 gc.

Daß es sich um Adsorption handelt, wird dadurch bestätigt, daß *Schwefel-Jod-Verbindungen* nicht bekannt sind.

#### Erste Gruppe des periodischen Systems.

1. *Kupfer-1-Jodid* färbt sich nach (a) und (b) graubraun. Farbzeichen nach (b): 2·5 kf.

Da weder ein Jodid der zweiwertigen Stufe noch Polyjodide des Kupfers im festen Zustande existieren<sup>29</sup>, ist eine chemische

<sup>29</sup> K. KREMANN und V. BORJANOVICS, *Monatsh. Chem.* 36, 1915, S. 923, bzw. *Sitzb. Ak. Wiss. Wien* (II b) 124, 1915, S. 923.

Reaktion ausgeschlossen. Übrigens wurde schon von BÄDECKER<sup>30</sup> gelegentlich einer Untersuchung über die Steigerung der Leitfähigkeit des Cu-1-Jodides in Berührung mit Joddampf beobachtet, daß es sich dabei hellkaffeebraun färbt, was auf die Bildung einer festen Lösung von Jod in CuJ zurückgeführt wurde.

2. *Alkalihalogenide*. Die Alkalihalogenide geben, mit einem Zehntel ihres Gewichtes verrieben, mehr oder weniger starke Färbungen.

Obwohl einstweilen nicht untersucht werden konnte, inwieweit die Bildung von Polyjodiden, deren ja eine ganze Anzahl bekannt ist, unter den gegebenen Bedingungen möglich ist, sollen hier die beobachteten Tatsachen anhangsweise beschrieben werden (siehe Tafel 7).

Tafel 7.

Halogenid	Verhältnis Halogenid:Jod	Farbe	Farbzeichen
NaCl	100 : 1	schwach gelblich	1·5 <i>db</i>
KBr	10 : 1	gelbgrau	1·7 <i>ec</i>
NaJ <sup>31</sup>	10 : 1	deutlich braun	4·75 <i>nf</i>
NH <sub>4</sub> Cl	100 : 1	hellgelb	1·5 <i>fc</i>
KJ	10 : 1	kakaobraun	5·3 <i>ok</i>
NH <sub>4</sub> J	10 : 1	dunkelrotbraun	5·9 <i>ph</i>

KJ und NH<sub>4</sub>J werden auch nach (a), allerdings langsam, gefärbt, NaCl und NH<sub>4</sub>Cl dagegen nicht. Die hellen Färbungen verschwinden an der Luft rasch, die Färbung des NH<sub>4</sub>J ist viele Stunden beständig.

## V. Diskussion der Ergebnisse hinsichtlich der Farbe der Sorbate.

Wie im vorhergehenden Abschnitt gezeigt wurde, können die *Jodsorbate* wohl verschieden gefärbt sein, doch handelt es sich fast ausschließlich um *gelbe* und *rötliche Töne* (Farbtöne bis 5·9); einige Sorbate, durch hohen Jodgehalt ausgezeichnet, sind als *schwarz* zu bezeichnen (MgO in feuchter Jodatmosphäre, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nach GUICHARD, Ca(OH)<sub>2</sub> nach WILKS).

Zum Verständnis dieser Erscheinungen sei auf das *optische Verhalten des kompakten Jods* hingewiesen:

<sup>30</sup> K. BÄDECKER, Physikal. Ztschr. 9, 1908, S. 431.

<sup>31</sup> Nicht ganz frei von Kalium.

Jod verhält sich optisch wie ein Metall. Entsprechend dem HÄIDINGERSCHEN Gesetz soll es daher eine Körperfarbe (= Durchsichtsfarbe) zeigen, die der Oberflächenfarbe komplementär ist. Die nachstehenden Angaben zeigen, daß das tatsächlich der Fall ist.

*Oberflächenfarbe:*

- a) *Schwarzblau*, metallglänzend <sup>32</sup>,
- b) deutlich *blaue* Oberflächenfarbe <sup>33</sup>.

*Durchsichtsfarbe:*

- a) *Braunrot* <sup>34</sup>,
- b) *Blaßbraun* <sup>35</sup>,
- c) *Hellrötlichbraun* oder *Hellederbraun* <sup>36</sup>.

Angaben über die *Abhängigkeit der Körperfarbe von der Schichtdicke* liegen nicht vor, sie ist aber zweifellos vorhanden. Es ist nicht bloß zu vermuten, sondern wird auch durch den Augenschein bestätigt, daß die *Durchsichtsfarbe* mit abnehmender Schichtdicke von Rotbraun in Gelbbraun übergeht. (Vgl. z. B. das Verhalten dünner Bleisulfidschichten <sup>37</sup>.)

Nach dem HÄIDINGERSCHEN Verfahren <sup>38</sup> (Aufpolieren des Stoffes auf Mattglas) erhielten wir dünne *Jodsichten*, deren *Absorptionskurven* gemessen werden konnten. Sie sind für verschiedene, allerdings nicht bekannte Schichtdicken in Fig. 3 dargestellt.

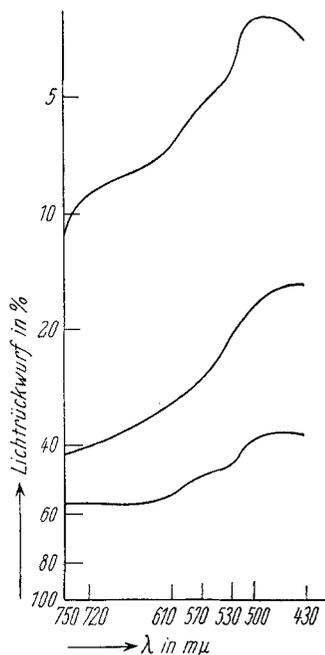


Fig. 3.

<sup>32</sup> C. GÄNGE, Optische Untersuchungen über die Metalloide und ihre Verbindungen, Jena 1878, nach GMELINS Handbuch, 8. Auflage, Syst. Nr. 8 1931, S. 83.

<sup>33</sup> F. F. MARTENS, Verh. phys. Ges. (2) 4, 1902, S. 141, nach GMELINS Handbuch.

<sup>34</sup> SCHULTZ-SELLAK, Poggend. Ann. CXL, S. 334, nach Chem. Centr. 1870, S. 481.

<sup>35</sup> JÖRGENSEN, Ber. D. ch. G. 2, S. 465.

<sup>36</sup> W. WAHL, Proc. Roy. Soc. London, 1913, S. 352.

<sup>37</sup> E. BEUTEL und A. KUTZELNIGG, Monatsh. Chem. 62, 1933, S. 252, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 142, 1933, S. 59.

<sup>38</sup> Vgl. z. B. Wo. OSTWALD, Licht und Farbe in Kolloiden, I, Leipzig, 1924, S. 482.

(Pulfrichphotometer, Stupholampe als Lichtquelle, Krügerfilter; auch die zweite Öffnung des Objektisches wurde, zur Kompensation der starken Lichtschwächung, die die Mattglasunterlage verursachte, mit einer Mattglasscheibe bedeckt.)

Vergleicht man die Fig. 1 und 2 einerseits, Fig. 3 andererseits, so erkennt man, daß die *Remissionskurven* und die *Absorptionskurven* ähnlich verlaufen.

Es scheint daher berechtigt, die Farben der Sorbate als die *Durchsichtsfarben dünner Jodsichten* aufzufassen. Unterschiede

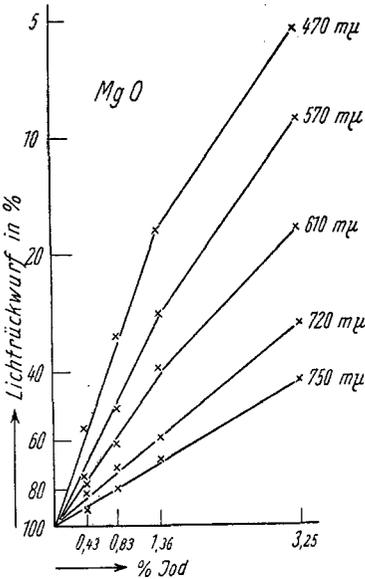


Fig. 4.

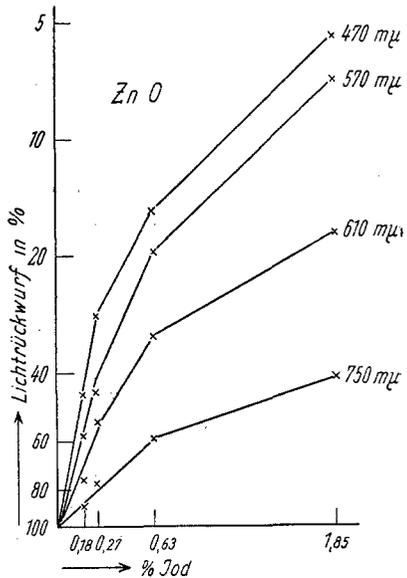


Fig. 5.

in den Färbungen sind dann durch die verschiedene Dicke der sorbierten Jodsichten zu erklären. (Vgl. aber auch S. 115.)

Die Auffassung, daß es sich um die *Körperfarbe des Jods handle*, läßt sich durch den Nachweis der *Gültigkeit des LAMBERT-BEERSCHEN Gesetzes für dünne Sorbatschichten* stützen. In Fig. 4 und 5, die sich auf Magnesia usta und Zinkoxyd aus Karbonat beziehen, sind als *Abszissen* die den Schichtdicken offenbar proportionalen *Jodgehalte*, als *Ordinaten* die Logarithmen der *Remissionswerte* (den Durchlässigkeiten entsprechend) aufgetragen. Bis zu einem oberen Grenzwert des Jodgehaltes, der bei MgO höher liegt als bei ZnO, besteht für alle Wellenlängen eine *streng lineare Beziehung zwischen den beiden Größen*. Daß diese Beziehung für größere Jodgehalte nicht mehr erfüllt ist, ist wegen

des notwendigen Überganges zu dem Verhalten des kompakten Jods durchaus zu erwarten. (Vgl. auch das Verhalten dünner Bleisulfidschichten<sup>37</sup>.) Aus demselben Grunde ist es verständlich, daß *Sorbate mit höherem Jodgehalt schwarz* erscheinen und unter Umständen sogar *metallisch schimmern*. Wie bei Metallen ist auch bei dem metallisch absorbierenden Jod das *Reflexionsvermögen eine Funktion der Schichtdicke*. Für Silber und Gold wurde ein steiler Abfall des Reflexionsvermögens unterhalb 50  $\mu$  nachgewiesen<sup>39</sup>. Ähnliches dürfte auch für das Jod gelten.

DE BOER<sup>6</sup> vergleicht die Absorptionsspektren: a) des festen Jods (nach Angaben von HILSCH und POHL<sup>40</sup>; die Dicke der Schicht, auf die sich die Messungen bezogen, war nicht bekannt!), b) des Jodadsorbats an  $\text{CaF}_2$ , c) des Adsorbats an  $\text{BaF}_2$  und findet bei b) und c) eine zunehmende Violettschiebung gegen a), die er auf die Polarisation durch  $\text{CaF}_2$  und  $\text{BaF}_2$  zurückführt. — Dieser Schluß erscheint nicht bündig, da der Einfluß der Schichtdicke nicht berücksichtigt ist. (Daß die Schichtdicke bei den  $\text{CaF}_2$ - und  $\text{BaF}_2$ -Adsorbaten verschieden war, geht aus den Angaben DE BOER<sup>8</sup> hervor, vgl. Note 6 und 7.) Das gleiche ist zu den Überlegungen CHILTON<sup>8</sup> und RABINOWITSCH<sup>10</sup> zu sagen.

Wie DE BOER fand, wird Zäsium von vakuumsublimierten  $\text{CaF}_2$ -Schichten mit *blauer* Farbe adsorbiert<sup>41</sup>. Die Oberflächenfarbe des Zäsiums wird als Silberweiß mit einem Stich ins *Gelbe*<sup>42</sup> angegeben. Der gelben Oberflächenfarbe entspricht nach dem HÄNDIGER<sup>SCHEN</sup> Gesetz blaue Körperfarbe. Man wird also auch die blaue Farbe der Zäsiumadsorbate als Durchsichtsfarbe dünner Zäsiumschichten auffassen können.

Die *Farbe der Sorbate* wird nicht nur durch das optische Verhalten der *Jodsichten*, sondern auch durch dasjenige der *sorbierenden Stoffe* bestimmt. Für gefärbte Sorbentien erscheint das selbstverständlich. Aber auch „weiße“ Pulver können auf das Auge recht verschieden wirken, und es scheint, daß schon geringe Unterschiede im Farbton oder dem Reflexionsvermögen des Pulvers sich in einer merklichen Änderung der Sorbatfarbe äußern können. [Vgl. z. B. bei  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , S. 107.] — Vielleicht ist die Tatsache, daß verschiedene Zinkweißsiegelmarken bei annähernd gleichem Jodgehalt einmal mehr gelblich, das andere Mal mehr rötlich erscheinen, in dieser Weise zu deuten. Es scheint nicht ausgeschlossen, daß auch durch den Pleochroismus<sup>43</sup> des Jods die Farbe der Sorbate beeinflusst sein könnte.

<sup>39</sup> Nach WO. OSTWALD, l. c., S. 70 ff.

<sup>40</sup> R. HILSCH und R. W. POHL, Ztschr. Physik 43, 1928, S. 392.

<sup>41</sup> J. H. DE BOER und M. C. TEVES, Ztschr. Physik 65, 1930, S. 489.

<sup>42</sup> GMELIN-KRAUT, VII. Auflage, 1906, II/1, S. 216.

<sup>43</sup> Vgl. z. B. GMELIN<sup>8</sup> Handbuch, System Nr. 8, Jod, S. 85 der 8. Auflage.

## VI. Zusammenfassung.

1. Zahlreiche *anorganische Verbindungen* verschiedener Gruppen des periodischen Systems haben ein mehr oder weniger starkes *Sorptionsvermögen für Joddampf*.

2. Die *Sorptionskräfte* sind im allgemeinen unspezifischer Natur. Die Darstellungsweise und dadurch bedingte *Oberflächenentwicklung* der Präparate sind für das *Sorptionsvermögen von wesentlicher Bedeutung*, wie namentlich das Verhalten verschiedener Zinkoxydpräparate zeigt.

3. Die *Sorbate sind durchwegs gelblich oder rötlich, gelb- oder rotbraun, bei hohem Jodgehalte fast schwarz gefärbt*. Ihre Farben können als die *Durchsichtsfarben dünner Jodsichten* aufgefaßt werden, die durch das optische Verhalten der Sorbentien etwas beeinflußt werden.

4. Bis zu einem oberen Grenzwerte der Schichtdicke besteht eine *logarithmische Beziehung zwischen dem Jodgehalt und dem Anteil des zurückgeworfenen Lichtes*.

5. Die *Geschwindigkeit*, mit der bei Zimmertemperatur gesättigter Joddampf durch nicht evakuierte Pulver aufgenommen wird, ist von Fall zu Fall *verschieden*, im allgemeinen aber *gering*.

(Stoffe, die *besonders rasch sorbieren*, sind: *Magnesia usta*, *Zinkoxyd* (bei 300° aus basischem Zinkkarbonat entstanden), *Kalziumhydroxyd* und *Antimon-3-Oxyd*).

6. Die *Geschwindigkeit der Jodaufnahme* kann *erhöht* werden: a) durch *Verreiben des betreffenden Stoffes mit Jod*, b) durch *vorheriges mäßiges Erhitzen* des Pulvers, c) durch *Erhitzen mit Jod*. Dadurch wird nahegelegt, daß *adsorbierte Luft-häute* die Sorption des Jods mehr oder weniger hindern.

7. *Kräftiges Reiben der Pulver* beeinflußt deren Sorptionsvermögen merklich. Die Wirkung kann sowohl eine die Sorption begünstigende (Fasertonerde) als auch eine sie hemmende sein (Silikagel).

8. *Chemische Einwirkung des Joddampfes* ist nur in einem Falle beobachtet worden (HgCl), auch in anderen Fällen erscheint sie jedoch möglich [Sr(OH)<sub>2</sub> · 8 H<sub>2</sub>O, Alkalihalogenide, besonders NH<sub>4</sub>J].