IX. *Ueber die Verbindungen der Jodmetalle mit Ammoniak; von Carl Rammelsberg.*

Schon seit längerer Zeit ist es allgemein bekannt, daß viele Chlormetalle, gleich einer großen Anzahl von Sauerstoffsalzen, die Fähigkeit besitzen, mit dem Ammoniak Verbindungen nach bestimmten Proportionen einzugehen, von denen insbesondere diejenigen, welche auf trockenem Wege, d. h. durch Einwirkung von trockenem Ammoniakgas auf wasserfreie Chloride gebildet werden, und welche folglich kein Wasser enthalten, von Heinrich Rose ausführlich beschrieben worden sind. Das Verhalten der Jodmetalle in dieser Beziehung war, mit wenigen Ausnahmen, bisher noch nicht untersucht, obgleich man voraussetzen durfte, daß es ähnliche Resultate wie das Chlor liefern würde. Ich habe vor Kurzem mehrere hieher gehörige Verbindungen, nämlich die von einigen jodsauren Salzen mit Ammoniak, beschrieben, und knüpfte hieran eine Reihe von Versuchen, welche die Jodüre der eigentlichen Metalle betreffen. Es wurde hierbei sowohl das Verhalten des Jodmetalls beim Behandeln mit flüssigem Ammoniak, als auch mit dem trocknen Gase untersucht, und fast immer ließen sich dadurch zwei im Ammoniakgehalt verschiedene Verbindungen darstellen, von denen mehrere auch wegen ihrer Fähigkeit zu krystallisiren von Interesse sind. Jedenfalls ist es jedoch das Quecksilber, welches, wie wir sehen werden, im Verhalten seiner Jodverbindungen zum Ammoniak sich durch Mannigfaltigkeit der Producte auszeichnet, bei denen ähnliche Verhältnisse sich ergeben haben, wie diejenigen, die von Kane und Ullgren bei ihren vortrefflichen Untersuchungen neuerlich erhalten wurden.

Jodzink-Ammoniak.

Löst man krystallisirtes Jodzink in Ammoniak auf und läßt das Ganze an der Luft freiwillig verdampfen, so schießt die Verbindung in luftbeständigen, weissen, prismatischen Krystallen an, welche einen lebhaften Glanz besitzen. Sie werden schon von kaltem Wasser zerlegt, es wird Ammoniak frei, und Zinkoxyd erscheint in Gestalt eines flockigen Niederschlags, der nach hinlänglichem Ausstüßen kein Jod enthält. Die Flüssigkeit enthält Zink, und es ist wahrscheinlich, daß sich ein Theil der Verbindung unzersetzt auflöst, während der andere Jodwasserstoff-Ammoniak und Zinkoxyd bildet. In Säuren ist das Jodzink-Ammoniak leichtlöslich; die salpetersaure Auflösung ist gelb gefärbt und scheidet beim Erwärmen Jod ab. Es enthält kein Wasser. Beim Erhitzen in verschlossenen Gefäßen entweicht das Ammoniak, während das Jodzink theilweise sublimirt.

1,017 Grm. wurden mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, und durch Glühen das schwefelsaure Ammoniak verjagt. Der Rückstand von Neuem mit einigen Tropfen Schwefelsäure befeuchtet und vorsichtig die überschüssige Säure entfernt, lieferte 0,422 schwefelsaures Zinkoxyd, welche 0,1694 Zink entsprechen. Demnach besteht die Verbindung aus:

		Atome.	Rechnung.
Zink	16,658	1	16,722
Jod	65,242	2	65,491
Ammoniak	18,100	4	17,787
	<u>100</u>		<u>100.</u>

Sie ist also $= \text{ZnJ} + 2\text{NH}^3$.

1,716 Grm. Jodzink wurden einem Strom von trockenem Ammoniakgas ausgesetzt. Nach einiger Zeit erwärmte sich die Masse, schwoll sehr auf, und bildete

ein weisses, lockeres Pulver. Als nichts mehr absorbirt wurde, wog dasselbe 2,178. Demzufolge haben 100 Th. Jodzink 26,923 Th. Ammoniak aufgenommen, und 100 Th. der Verbindung enthalten:

		Atome.	Rechnung.
Jodzink	78,787	1	75,50
Ammoniak	21,213	6	24,50
	<hr/> 100		<hr/> 100.

Der Versuch hat allerdings weniger Ammoniak gegeben; allein das angewandte Jodzink war, da es an der Luft ausserordentlich schnell zerfließt, nicht ganz trocken, seine Menge ist daher zu groß, oder die des Ammoniaks zu gering gefunden. Diese Verbindung ist $= \text{ZnJ} + 3\text{NH}^3$; das Jodzink nimmt folglich auf trockenem Wege 1 Doppelatom Ammoniak mehr auf als auf nassem Wege. Das Verhalten zum Wasser ist wie bei dem vorigen.

Jodkadmium-Ammoniak.

Das hierzu erforderliche Jodkadmium wurde durch Digestion von Jod mit Kadmiumfeile und Wasser und Abdampfen zur Krystallisation erhalten. Die perlmutterglänzenden Krystalle dieses Salzes erleiden beim Uebergießen mit wenigem Ammoniak augenscheinlich eine Zersetzung, in einer größeren Menge und beim Erwärmen löst sich jedoch alles zu einer klaren Flüssigkeit auf, aus welcher sich beim Erkalten das Jodkadmium-Ammoniak in Form eines weissen krystallinischen Pulvers niederschlägt. Man erhält aus der Flüssigkeit durch Verdampfen unter Zusatz von Ammoniak noch mehr von demselben.

Diese Verbindung zeigt sich unter der Loupe als bestehend aus sehr kleinen Krystallen von unbestimmbarer Form. Vom Wasser wird sie, wie die vorhergehende, zersetzt; es entwickelt sich, besonders beim Erwärmen,

Ammoniak, Kadmiumoxydhydrat fällt zu Boden, wiewohl die davon abfiltrirte Flüssigkeit gleichfalls noch Kadmium enthält. Beim Erhitzen schmilzt die Verbindung, das Ammoniak entweicht, und Jodkadmium bleibt rein zurück.

Zur Analyse wurden 1,414 Grm. in einer verschlossenen Glasröhre erhitzt, welche mit einer anderen, Kalihydrat enthaltenden Röhre, zur Aufsammlung von Wasser, in Verbindung stand. Nachdem die Temperatur bis zum anfangenden Glühen des Rückstandes gesteigert worden, wog derselbe 1,292, während das Kalirohr sein Gewicht um 0,021 vermehrt hatte. Dieses Wasser ist indessen nicht wesentlich; es kann aber hier so wenig wie bei den übrigen Verbindungen der Art durch vorgängiges Trocknen abgeschieden werden, da dieselben leicht Ammoniak verlieren. Die Verbindung enthält nach dieser Analyse:

		Atome.	Rechnung.
Jodkadmium	91,372	1	91,39
Ammoniak	7,143	2	8,61
Wasser	1,485		100.
	100		

Es ist $\text{CdJ} + \text{NH}^3$.

1,004 Jodkadmium, welche zuvor bei 130° getrocknet worden, schienen sich im Ammoniakgas anfangs nicht zu verändern; als sie aber etwas erwärmt wurden, ging die Verbindung unter Wärmeentwicklung vor sich, wobei das Salz sein Volumen außerordentlich vergrößerte und zu einem feinen weißen Pulver zerfiel. Das aufgenommene Ammoniak betrug 0,279. 100 Th. Jodkadmium verbanden sich demnach mit 27,789 Th. Ammoniak, oder in 100 Th. der Verbindung ist enthalten:

		Atome.	Rechnung.
Jodkadmium	78,254	1	77,96
Ammoniak	21,746	6	22,04
	100		100.

Es ist $\text{CdJ} + 3\text{NH}^3$; das Jodkadmium hat also auf diesem Wege drei Mal so viel Ammoniak aufgenommen, als im ersten Fall.

Die Zersetzung im Wasser ist die schon erwähnte; doch schien das abgeschiedene Hydrat stets etwas Jod zu enthalten, vielleicht in Form eines basischen Salzes. In der Hitze entweicht das Ammoniak vollständig.

Jodkobalt-Ammoniak.

Jodkobalt erhält man sehr leicht, wenn man metallisches Kobalt (durch Reduction des Oxydes vermittelt Wasserstoffgas) mit Jod und Wasser zusammenbringt, wobei sich das Ganze von selbst bis zum Kochen erhitzt. Die rothgefärbte Auflösung liefert nach dem Abrauchen ein dunkelgrünes, an der Luft leicht zerfließendes Salz, welches in wenig Wasser mit brauner, in mehr desselben mit rother Farbe auflöslich ist.

Setzt man zu einer *verdünnten* Auflösung dieses Jodkobalts Ammoniak, so entsteht ein blauer Niederschlag und eine braun gefärbte Flüssigkeit. Dieser Niederschlag ist, wie in solchen Fällen gewöhnlich, ein basisches Salz, welches sich aber beim Filtriren und Auswaschen an der Luft partiell zersetzt, und nach dem Trocknen grün erscheint, indem ein Theil des Kobaltoxyds sich höher oxydirt. Es steht dieß Verhalten ganz im Einklang mit dem aller ähnlichen Kobaltverbindungen. Wegen dieser leichten Zersetzbarkeit läßt sich das Verhältniß seiner Bestandtheile nicht genau bestimmen.

0,518 Grm., die bei 100° getrocknet worden, wurden vorsichtig in Salpetersäure aufgelöst, um das Freiwerden von Jod möglichst zu verhüten, was indessen nicht ganz verhindert werden konnte. Durch Silberauflösung wurden 0,343 Jodsilber erhalten, entsprechend 0,1847 Jod. Die Flüssigkeit lieferte 0,245 Kobaltoxyd (Co), = 0,1927 Kobalt. Dieß würde 35,67 Proc. Jod und 37,21 Proc. Kobalt ausmachen. Sollte die Verbindung

$= \text{CoJ} + 3\text{Co}$ seyn, so würden die Mengen beider Stoffe einander gleich werden.

Setzt man hingegen zu einer *concentrirten* Auflösung von Jodkobalt Ammoniak, so entsteht ein röthlich-weißser, nicht flockiger, sondern pulveriger Niederschlag. Wird Ammoniak im Ueberschuß angewendet und das Ganze erhitzt, so löst sich alles, bis auf einige dunkelgrüne Flocken zu einer violetten Flüssigkeit auf, welche beim Erkalten tief roth wird und sehr bald kleine rosenrothe Krystalle absetzt. Diese Krystalle, so wie der erwähnte röthlichweiße Niederschlag sind identisch; beide sind eine Verbindung von Jodkobalt mit Ammoniak.

Diese Verbindung ist an der Luft äußerst unbeständig; sie nimmt schon beim Trocknen zwischen Papier eine bräunliche Farbe an, die bald in Grün übergeht, wobei Ammoniak frei wird. Zur Ausmittlung ihrer Zusammensetzung dienten folgende Versuche:

I. 1,394 Grm. der Krystalle wurden in dem beim Kadmiumsälze angegebenen Apparate im Wasserbade bei 100° erhalten. Sie veränderten sich nicht, und verloren nur ein wenig hygroskopisches Wasser. Bei stärkerem Erhitzen wurden sie blau, schmolzen und hinterließen reines Jodkobalt, 1,062 betragend. Die Kaliröhre hatte 0,051 Wasser aufgenommen.

II. 2,244 Grm., gleichfalls von dem krystallisirten Salze, wogen nach dem Trocknen im Wasserbade 2,172, welche, bei gleicher Behandlung wie die vorigen, 1,752 Jodkobalt hinterließen. Um zu sehen, ob dieser Rückstand wirklich die Zusammensetzung desselben habe, wurde er durch Schwefelsäure zersetzt, und auf diese Art 0,873 schwefelsaures Kobaltoxyd erhalten, entsprechend 0,332 Kobalt.

III. 0,642 von dem durch Ammoniak unmittelbar erhaltenen röthlichen Niederschlage hinterließen 0,469 Rückstand, während sich 0,049 Wasser entwickelt hatten.

Nach Abzug des Wassers geben diese drei Versuche in 100 Theilen:

	I.	II.	III.
Jodkobalt	79,064	80,663	79,089
Ammoniak	20,936	19,337	20,911
	<u>100.</u>	<u>100.</u>	<u>100.</u>

Der im zweiten Versuche gefundene Kobaltgehalt macht 15,287 Proc. aus. Diesen Zahlen entspricht ziemlich gut die Formel $\text{CoJ} + 2\text{NH}_3$; denn sie erfordert:

Jodkobalt	81,957 = 15,52 Kobalt
Ammoniak	<u>18,043</u>
	100.

Obgleich das Wasser in nicht unbeträchtlicher Menge in der zur Untersuchung angewandten Verbindung enthalten war, so darf man doch wohl theils aus dem veränderlichen Gehalt (3 bis 7 Proc.), so wie aus dem unveränderten Ansehen der getrockneten Krystalle, was sonst bei wasserfreien Kobaltsalzen nicht der Fall ist, schliessen, dass nichts davon in die Verbindung mit eingegangen ist. Es ist, wie gesagt, nicht möglich, sie ohne Zersetzung zu trocknen.

Mit Wasser übergossen, wird das Jodkobalt-Ammoniak gleichfalls in die grüne flockige Verbindung umgewandelt, von welcher oben die Rede war; es wird dabei Ammoniak frei; die Flüssigkeit ist fast farblos, wird jedoch an der Luft sehr bald rüthlich gefärbt; sie enthält viel Jodwasserstoffsäure und etwas Kobalt, während der Rückstand sich wie ein ammoniakfreies basisches Jodkobalt verhält. Wahrscheinlich löst sich auch hier ein Theil der Verbindung ohne Zersetzung auf.

Es ist bemerkenswerth, dass dasjenige Jodkobalt, welches nach dem Austreiben des Ammoniaks zurückbleibt, und sehr stark erhitzt wurde, die Eigenschaft besitzt, sich in Wasser zu zersetzen, wobei, einem Ver-

suche zufolge, 19 Proc. des grünen basischen Jodkobalts abgeschieden werden, während das zur Trockne abgedampfte Salz, so wie es direct bereitet worden, sich vollständig in Wasser auflöst.

1,34 Grm. Jodkobalt nahmen in trockenem Ammoniakgas 0,297 auf; sie hatten sich dabei von selbst stark erhitzt, und lieferten die Verbindung in Form eines voluminösen rüthlichgelben Pulvers. Bei diesem Versuche wurde aber in Folge der Erhitzung etwas Wasser aus dem Jodkobalt ausgetrieben, welches, als sehr zerfließliches Salz, nicht ganz trocken angewendet worden war. Dieser Umstand machte die Bestimmung des Kobaltgehalts nothwendig, um die wahre Menge des Jodürs daraus zu finden. Zu dem Ende wurden 1,447 der erhaltenen Ammoniakverbindung mit Wasser behandelt, wobei sie dieselben Erscheinungen wie das zuvor beschriebene Salz darbot; nachdem der grüne Rückstand in Salpetersäure aufgelöst worden, wurde daraus, so wie aus der wäßrigen Flüssigkeit, zusammen 0,56 schwefelsaures Kobaltoxyd erhalten, welche 0,213 Kobalt entsprechen, und woraus hervorgeht, daß zu dem Versuche nur 1,272 Jodkobalt angewendet worden waren, welche 0,365 Ammoniak aufgenommen hatten. (Das Wasser war nämlich nicht in der neuen Verbindung geblieben, sondern in eine mit Kalihydrat gefüllte Röhre getrieben worden.) Demzufolge hatten 100 Th. Jodkobalt 28,695 Th. Ammoniak aufgenommen, oder in 100 Th. der neuen Verbindung sind enthalten:

		Atome.	Rechnung.
Jodkobalt	77,703	1	75,18
Ammoniak	22,297	6	24,82
	<hr/> 100.		<hr/> 100.

Diese Verbindung, $\text{CoJ} + 3\text{NH}^3$, enthält folglich

2 einfache Atome Ammoniak mehr als die auf nassem Wege gebildete.

Jodnickel-Ammoniak.

Das erforderliche Jodnickel wurde auf dieselbe Weise wie das Jodkobalt bereitet, und in Form einer gesättigten grünen Auflösung erhalten.

Sein Verhalten zum Ammoniak ist bereits der Gegenstand einiger Versuche Erdmann's gewesen ¹⁾. In Uebereinstimmung mit diesem Chemiker fand ich, daß, wenn man die Auflösung des Jodnickels mit Ammoniak vermischt, ein hellblauer Niederschlag entsteht, der sich beim Erhitzen fast ganz vollständig zu einer blauen Flüssigkeit auflöst, in welcher sich nur einige grüne Flocken befinden. Beim Erkalten und auf Zusatz von Alkohol scheidet sich die Ammoniakverbindung in kleinen Krystallen aus.

Sie sind von smalteblauer Farbe, stark glänzend, und bilden, so viel sich bemerken läßt, reguläre Octaëder. An der Luft werden sie unter Ammoniakverlust grün, und endlich braun.

Nach Erdmann's Angabe liefert diese Verbindung beim Erhitzen Ammoniak, Jodwasserstoff-Ammoniak und Jod, während Nickeloxyd und Jodnickel zurückbleiben.

Um die Zersetzungsproducte beim Erhitzen in verschlossenen Gefäßen und zugleich die Zusammensetzung zu ermitteln, wurden folgende Versuche angestellt, aus denen sich zunächst ergibt, daß der durch Ammoniak bewirkte blaue Niederschlag und die Krystalle, gleich wie beim Kobalt, identisch sind.

I. 1,595 Grm. der Krystalle verloren bei 100° im Wasserbade nur 0,007 an hygroskopischem Wasser; bei stärkerem Erhitzen trieb man auf die früher beschriebene Art sodann das Ammoniak aus, wobei das Salz eine rothbraune, dann dunkelschwarzgrüne Farbe annahm, ohne

1) Journ. für pract. Chemie, VII, S. 249.

jedoch zu schmelzen. Der aus Jodnickel bestehende Rückstand betrug 1,2 Grm., während die Kaliröhre noch 0,028 Wasser aufgenommen hatte. Um sich zu überzeugen, ob dieser Rückstand reines Jodnickel sey, löste man ihn in Chlorwasserstoffsäure auf, und erhielt durch Fällung mit Kali 0,287 Nickeloxyd = 0,2258 Nickel.

II. 1,437 von dem durch Ammoniak unmittelbar gefällten pulverigen Salz, das bei 100° im Wasserbade eine Zeit lang erhalten worden, verhielten sich beim Erhitzen auf die eben beschriebene Art, und hinterließen 1,082 Jodnickel, während 0,043 Wasser entwickelt waren.

Demnach gaben diese beiden Versuche:

	I.	II.
Jodnickel	75,567	75,295
Ammoniak	22,670	21,720
Wasser	1,763	2,985
	<hr/> 100	<hr/> 100

oder nach Abzug des Wassers:

	I.	II.
Jodnickel	76,923	77,611
Ammoniak	23,077	22,389
	<hr/> 100.	<hr/> 100.

Der im Versuch I. besonders noch bestimmte Nickelgehalt ist = 14,223 Proc. Diese Zahlen führen zu folgender Zusammensetzung:

1 At. Jodnickel	75,183 = 14,262 Nickel
6 - Ammoniak	24,817
	<hr/> 100.

Der Formel $\text{NiJ} + 3\text{NH}_3$ entsprechend.

Der Ueberschufs an Jodnickel in beiden Versuchen liegt wohl darin, daß die Verbindung nicht bis zur Austreibung alles Ammoniaks erhitzt werden durfte, wenn nicht etwas Jodnickel sich verflüchtigen sollte.

Der

Der Wassergehalt muß als zufällig betrachtet werden; denn die Verbindung konnte zuvor nicht vollkommen getrocknet werden. Ferner spricht dafür die Differenz in beiden Versuchen, so wie der Umstand, daß nach der angeführten Formel 1 At. Wasser = 4,15 Proc. seyn würde.

Wenn die Verbindung aber kein Wasser, und folglich keinen Sauerstoff enthält, so kann sie auch nicht als Jodammonium-Nickeloxyd-Ammoniak betrachtet werden.

Behandelt man sie mit Wasser, so verwandelt sie sich in ein hellgrünes flockiges Nickeloxyd, während die Flüssigkeit blau gefärbt ist, und sich nach Kurzem ein Theil der Verbindung im unzersetzten Zustande wieder in Krystallen daraus abscheidet. Das ausgesonderte Nickeloxyd war frei von Ammoniak, und enthielt eine sehr unbedeutende Menge Jod. Denn 0,188 desselben, in Salpetersäure aufgelöst, gaben 0,01 Jodsilber, entsprechend 3,5 Proc. Jodnickel; ferner lieferten sie 0,145 ge-
glühtes Nickeloxyd, und es ist demnach, nach Abzug des darin enthaltenen Jodürs, die Zusammensetzung des Oxydhydrats:

		Atome.	Rechnung.
Nickeloxyd	79,08	1	80,68
Wasser	20,92	1	19,32
	<hr/> 100		<hr/> 100

woraus sich beiläufig ergibt, daß dieses Hydrat = NiH ist.

0,898 Grm. wasserfreies Jodnickel absorbirten erst dann Ammoniakgas, als sie etwas erhitzt worden waren; das Salz erwärmte sich dann von selbst, und schwoll zu einer gelblichweißen Masse auf, indem es 0,163 Ammoniak aufnahm, was für 100 Th. Jodnickel 18,151 Th. beträgt, während die neugebildete Verbindung enthält:

		Atome.	Rechnung.
Jodnickel	84,637	1	81,96
Ammoniak	15,363	4	18,04
	<hr/> 100.		<hr/> 100.

Wenn man diese durch $\text{NiJ} + 2\text{NH}^3$ ausgedrückte Zusammensetzung annimmt, so hat das Salz nicht genug Ammoniak aufgenommen, während auch das mit Ammoniakgas gefüllte Gefäß beim Wägen die Menge von jenem zu niedrig ergeben hat; allerdings stimmt $\text{Ni} + 3\text{NH}^3$ besser mit dem Versuche; denn danach besteht die Verbindung aus 85,83 Jodnickel und 14,17 Ammoniak. Ich muß es, da der Versuch nur ein Mal angestellt wurde, unentschieden lassen, ob diese sonst nicht recht wahrscheinliche Formel die richtigere ist.

Jodkupfer-Ammoniak.

Bekanntlich läßt sich ein Kupferjodid nicht auf gewöhnliche Weise darstellen, indem es sich sogleich in Jodür und freies Jod zerlegt. Indessen hat schon vor längerer Zeit Berthemot ein Kupferjodid-Ammoniak beschrieben ¹⁾, welches er erhielt, indem er zu einer concentrirten Auflösung von salpetersaurem Kupferoxyd Jodkalium setzte, und den Niederschlag in warmem kaustischen Ammoniak auflöste, woraus die Verbindung nach dem Erkalten in blauen tetraëdrischen Krystallen anschofs. Nach seiner Angabe soll es sich in wenigem Wasser auflösen, durch eine gröfsere Menge aber zersetzt, und ein grünes basisches Jodid abgeschieden werden.

Ich versuchte die Darstellung einer solchen Verbindung auf einem etwas anderen Wege. Kupferjodür wurde nämlich dargestellt theils durch Digestion von fein zertheiltem metallischen Kupfer mit Jod und Wasser, theils durch Fällung eines Gemenges von schwefelsaurem Kupferoxyd und Eisenoxydul mit Jodkalium.

1) *Journ. de Pharm. XV*, p. 445.

Bringt man Kupferjodür in kaustische Ammoniakflüssigkeit, mit welcher ein Gefäß ganz angefüllt ist, und verschleift es schnell, so bleibt sie fast ungefärbt, und von dem Jodür scheint sich selbst beim Erwärmen nur wenig aufzulösen. Bleibt die Flüssigkeit jedoch der Luft ausgesetzt, so färbt sie sich allmählig, zuerst in den oberen Schichten, blau; beim Kochen löst sich dann das Jodür vollkommen zu einer dunkelblauen Flüssigkeit auf, und nur wenn die Flüssigkeit concentrirt ist, und die Operation durch Erhitzen beschleunigt wird, scheidet sich zugleich ein braunes Pulver aus, welches sich in jeder Hinsicht wie Kupferoxyd verhält. Bei dieser Einwirkung des Ammoniaks auf das Kupferjodür bilden sich durch Oxydation Kupferjodid und Kupferoxyd, von denen ersteres sich mit dem Ammoniak verbindet und aufgelöst bleibt, letzteres dagegen, welches wahrscheinlich an und für sich in Ammoniak unauflöslich ist ¹⁾, sich bei hinreichender Menge abscheidet, was nur dann nicht der Fall ist, wenn das Ganze der Luft ausgesetzt bleibt, wobei das Ammoniak Gelegenheit hat, Kohlensäure anzuziehen. Man könnte hier glauben, daß das Jodür sich in Jodid und Metall zerlege, welches letztere abgeschieden werde; allein dies ist bestimmt nicht der Fall, denn das Abgeschiedene kann durch verdünnte Chlorwasserstoffsäure augenblicklich zu einer grünen Flüssigkeit aufgelöst werden, welche kein Kupferchlorür enthält. Dennoch aber verbindet sich ein, wenn gleich geringer Theil des Kupferjodürs unmittelbar mit dem Ammoniak; denn beim Erkalten der blauen Flüssigkeit schlagen sich immer Krystalle nieder, welche farblos sind, aber an der Luft in wenigen Augenblicken blau werden. Ich habe sie nicht weiter untersucht, und nur gefunden, daß sie in erhalteter Chlorwasserstoffsäure eine Auflösung geben, welche durch Wasser stark milchig wird, indem sich Kupferchlorür niederschlägt. Später, und insbesondere

1) Vergl. Berzelius, Lehrbuch, Bd. III S. 306.

auf Zusatz von Alkohol krystallisirt das Kupferjodid-Ammoniak in dunkelblauen prismatischen Krystallen.

Die Verbindung zersetzt sich an der Luft sehr leicht, wobei die blaue Farbe in eine grüne übergeht. Dasselbe geschieht durch Wasser; es scheidet sich ein grünes flockiges Pulver aus, während die Flüssigkeit blau gefärbt ist und einen Theil der Verbindung unzersetzt aufgelöst enthält, wenn man nur wenig Wasser genommen hat; sie trübt sich in diesem Fall durch einen ferneren Zusatz desselben. Durch Salpetersäure wird Kupferjodür gefällt und Jod in Freiheit gesetzt. Das zuvor erwähnte grüne Pulver ist ein basisches Kupferjodid-Ammoniak, und verhält sich gegen Salpetersäure ganz eben so. Beim Erhitzen liefert es viel Wasser, ein wenig Ammoniak, während Jodwasserstoff-Ammoniak sublimirt, und ein braunrother, Kupferjodür enthaltender Rückstand bleibt.

Um die Zusammensetzung des blauen krystallisirten Kupferjodid-Ammoniaks näher zu bestimmen, wurden 1,105 Grm. des zwischen Papier möglichst schnell getrockneten Salzes in einem Kolben mit verdünnter Kalilauge gekocht, und das entweichende Ammoniak in verdünnter Chlorwasserstoffsäure aufgefangen. Nach dem Abdampfen im Wasserbade und sorgfältigem Trocknen blieben 0,573 Salmiak zurück, welcher vollkommen flüchtig war und 0,1031 Ammoniak entspricht. Das abgeschiedene Kupferoxyd betrug 0,239, = 0,1907 Kupfer, und aus dem Filtrat konnten, nach Zusatz von Salpetersäure, vermittelst Silberauflösung noch 1,22 Jodsilber gefällt werden, welche 0,6574 Jod enthalten. Hiernach besteht das Salz aus:

Kupfer	17,266	} 76,764
Jod	59,498	
Ammoniak	16,609	
Wasser (als Verlust)	6,627	
	<hr/> 100.	

Dieses Resultat kann in doppelter Beziehung nicht ganz richtig seyn, einerseits weil das Salz nicht vollkommen trocken war, was sich ohne Zersetzung nicht hätte erreichen lassen, und wodurch der Wassergehalt zu hoch ausfallen mußte, und sodann, weil beim Sättigen mit Salpetersäure etwas Jod frei wurde, wodurch dessen Menge zu gering bestimmt wurde. Doch stehen die gefundenen Zahlen folgenden berechneten am nächsten:

Kupfer	1 At.	15,720	} 78,486
Jod	2 -	62,766	
Ammoniak	4 -	17,042	
Wasser	1 -	4,472	
		<hr/>	
		100	

wonach die Verbindung durch $\text{CuJ} + 2\text{NH}^3 + \text{H}$ bezeichnet wird, und durch ihren Wassergehalt vor allen ähnlichen sich auszeichnet.

Was ihr Verhalten beim Erhitzen anbetrifft, so wird sie zuerst grün, es entweichen Wasser und Ammoniak, während Jodwasserstoff-Ammoniak sublimirt; der Rückstand fulminirt lebhaft, und schmilzt zu einer braunrothen Masse von Kupferjodür.

1,438 Grm. Kupferjodür, einem Strom von Ammoniakgas ausgesetzt, erhitzen sich von selbst, nahmen eine bräunliche Farbe an, und hatten ihr Gewicht um 0,305 vermehrt; mithin verbinden sich 100 Th. Kupferjodür mit 19,728 Th. Ammoniak, oder die Verbindung besteht in 100 aus:

		Atome.	Rechnung.
Kupferjodür	83,52	1	84,68
Ammoniak	16,48	4	15,32
		<hr/>	
		100.	

Sie ist mit $\text{CuJ} + 2\text{NH}^3$ zu bezeichnen. Beim Erhitzen verliert sie alles Ammoniak wieder.

Jodblei-Ammoniak.

Weder durch Digeriren von Jodblei mit Ammoniak, noch durch ähnliche Behandlung von Kaliumbleijodid konnte auf nassem Wege eine Verbindung erhalten werden.

1,266 Grm. Jodblei nahmen 0,091 Ammoniakgas auf, und bildeten eine Verbindung von weißer Farbe, in welcher 100 Th. Jodblei mit 7,19 Th. Ammoniak verbunden sind, oder welche besteht aus:

		Atome.	Rechnung.
Jodblei	93,30	1	93,05
Ammoniak	6,70	2	6,95
	<hr/> 100.		<hr/> 100.

Sie ist also $=\text{PbJ} + \text{NH}^3$, verliert an der Luft das Ammoniak vollständig, bleibt aber in Wasser weiß, wobei sie jedoch zersetzt wird, indem die Flüssigkeit Jodwasserstoff-Ammoniak, aber kein Blei enthält, und der Rückstand nach vollständigem Aussüßen sich als Bleioxyd mit wenig Jodblei gemengt (verbunden?) zu erkennen giebt.

Jodwismuth und Jodwismuth-Ammoniak.

Erwärmt man ein Gemenge von 1 Atomgewicht Wismuthpulver und 2 Atomgewichten Jod, so verbinden sich beide unter Wärmeentwicklung, wobei viel Jod verflüchtigt wird, und man erhält eine graue spröde Masse, welche überschüssiges Wismuth enthält, und durch Wasser in geringem Grade zersetzt wird, indem das letztere etwas Jodwasserstoffsäure, aber kein Wismuth aufnimmt.

Bekanntlich entsteht in einer Auflösung eines Wismuthsalzes durch Jodkalium ein dunkelbrauner Niederschlag von dem Ansehen des Bleisuperoxyds. Es ist hierbei ganz gleichgültig, ob man die Auflösung des Wis-

muthsalzes durch Zusatz von Essigsäure beim Verdünnen klar erhält, oder ob man sie durch Chlorwasserstoffsäure zuerst klar macht, und dann durch Zusatz von Wasser basisches Chlorwismuth fällt; denn letzteres wird vom Jodkalium augenblicklich zerlegt. Dieses braune Jodwismuth ist in der Regel krystallinisch, es wird beim Ausfüßen in gewissem Grade zersetzt und färbt sich an der Oberfläche röthlichbraun; doch läßt es sich gut trocknen. Die abgeschiedene Flüssigkeit ist gelb gefärbt und enthält etwas Jodwismuth aufgelöst.

Es wird allgemein für eine basische Verbindung gehalten. Ich versuchte die Analyse nach zwei Methoden.

I. 1,055, welche bei 100° getrocknet waren (wobei sie nur Spuren von Feuchtigkeit verloren), wurden mit überschüssiger Kalilauge eine Zeit lang gekocht, wobei sie eine gelbe Farbe annahmen. Nach dem Filtriren, Aussüßen und Erhitzen wurden 0,472 Wismuthoxyd erhalten, welches sich aber bei näherer Untersuchung noch sehr jodbaltig erwies. Deswegen wurden 0,418 desselben in Königswasser aufgelöst und mit Schwefelwasserstoffgas gefällt; das getrocknete Schwefelwismuth war = 0,413, entsprechend 0,3366 Wismuth, was für die ganze Verbindung einen Gehalt von 0,380 desselben anzeigt.

II. 0,901 wurden durch Kochen mit concentrirter Schwefelsäure zerlegt; das schwefelsaure Wismuthoxyd wog 0,562 (= 0,335 Metall). Zur Sicherheit wurde es mit Salpetersäure und Wasser aufgelöst, und mit kohlensaurem Ammoniak unter den nöthigen Vorsichtsmaßregeln gefällt. Auf diese Art ergaben sich 0,372 geglühtes Oxyd, = 0,3343 Wismuth.

Nach beiden Versuchen enthält die Verbindung:

	I.	II.
Wismuth	36,019	37,105 Proc.

Die Menge des Jods läßt sich nicht genau bestim-

men; ein unvollkommener Versuch zeigte, daß sie etwas mehr als 60 Proc. beträgt. Hiernach ist diese Verbindung in der That *keine basische, sondern neutrales Jodwismuth*, BiJ ; denn ein solches besteht, der Rechnung zufolge, aus:

Wismuth	35,96
Jod	64,04 ¹⁾
	<hr/> 100.

Ich habe nur das Verhalten dieses Jodürs zum Ammoniakgase untersucht. 0,747 erwärmten sich darin von selbst, wurden ziegelroth, und hatten zuletzt 0,071 Ammoniak aufgenommen, was für 100 Th. des Wismuthsalzes 9,505 Th. ausmacht, und wonach die Zusammensetzung in 100 ist:

		Atome.	Rechnung.
Jodwismuth	91,32	1	92,00
Ammoniak	8,68	2	8,00
	<hr/> 100.		<hr/> 100.

Es ist folglich $\text{BiJ} + \text{NH}_3$. Von Wasser erleidet diese Verbindung eine theilweise Zersetzung, und obgleich sich ihre Farbe nicht sehr ändert, so enthält die Flüssigkeit doch Jodwasserstoff-Ammoniak.

Zinnjodür und Zinnjodür-Ammoniak.

Das Zinnjodür erhält man, wie bekannt, leicht durch Erhitzen der Bestandtheile, und zwar in dem Verhältniß von 1 Th. Zinn gegen 2 Th. Jod. Die Einwirkung ist sehr heftig und von einer Feuererscheinung begleitet; das Product ist von orangerother Farbe. Es wird die-

- 1) Bei dieser Gelegenheit erlaube ich mir, auf ein typographisches Versehen im 5ten Bande von Berzelius Lehrbuch, S. 251, aufmerksam zu machen, woselbst das Atomgewicht und die procentische Zusammensetzung des Jodwismuths dem Namen des Jodbenzoyls gegenüber gestellt worden ist.

ses Jodür durch Wasser, besonders in der Wärme, leicht zersetzt, indem sich Zinnoxidulhydrat als weißes flockiges Pulver abscheidet, und die Flüssigkeit, aufser einer Spur von Zinn, nur Jodwasserstoffsäure enthält.

0,958 Grm. dieser Verbindung, mit ein wenig metallischem Zinn gemengt, erhitzten sich in trockenem Ammoniakgas, wurden weiß und nahmen um 0,194 an Gewicht zu. Um die Quantität des beigemengten Zinns bestimmen und abziehen zu können, wurde die so erhaltene Verbindung in Wasser gebracht, wobei sie sich zersetzte, indem das abgeschiedene Zinnoxidul mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure übergossen wurde, löste es sich bis auf 0,03 metallisches Zinn auf. Nach Abzug derselben haben 0,928 Zinnjodür 0,194 Th. Ammoniak, oder 100 Th. des ersteren 20,9 Th. aufgenommen, so dafs die Verbindung enthält:

		Atome.	Rechnung.
Zinnjodür	82,71	1	84,37
Ammoniak	17,29	4	15,63
	<hr/> 100.		<hr/> 100.

Sie ist $= \text{SnJ} + 2\text{NH}^3$.

Jodsilber-Ammoniak.

Es gelang nicht, auf nassem Wege eine derartige Verbindung hervorzubringen.

1,75 getrocknetes, nicht geschmolzenes Jodsilber absorbirten unter freiwilliger Erwärmung 0,063 Ammoniak, und nahmen eine weiße Farbe an. 100 Th. nehmen mithin 3,6 Th. Ammoniak auf, und die Zusammensetzung dieser Verbindung ist in 100:

		Atome.	Rechnung.
Jodsilber	96,52	1	96,47
Ammoniak	3,48	1	3,53
	<hr/> 100.		<hr/> 100.

Sie ist $\text{AgJ} + \text{NH}^3$, oder richtiger $2\text{AgJ} + \text{NH}^3$. An der Luft verliert diese Verbindung in kurzer Zeit den Ammoniakgehalt, und die gelbe Farbe des Jodsilbers kehrt zurück. In Wasser erfolgt dieselbe Zersetzung.

Ueber das Verhalten des Quecksilberjodids zum Ammoniak.

Von allen Jodmetallen, welche ich untersucht habe, ist das Quecksilberjodid dasjenige, welches in seinem Verhalten zum Ammoniak von der allgemeinen Regel abweicht, und zur Bildung mehrfacher Verbindungen vorzugsweise geneigt ist.

Was zunächst das Verhalten dieses Jodids im trocknen Ammoniakgase anbelangt, so ist es durch die Versuche von H. Rose entschieden, daß es bei dieser Gelegenheit 1 Doppelatom Ammoniak aufnimmt und eine weiße Verbindung darstellt, von welcher an der Luft in kurzer Zeit alles Ammoniak entweicht, und das Jodmetall mit rother Farbe zurückbleibt ¹⁾).

Ueber die Wirkung der Ammoniakflüssigkeit auf Quecksilberjodid sind dagegen nur wenige unvollständige Beobachtungen bekannt geworden. So bemerkten Caillot und Corriol ²⁾, daß hierbei das Jodid eine weiße Farbe annahm, ein Theil sich auflöste und ein anderer sich mit rothbrauner Farbe niederschlug. Durch freiwilliges Verdampfen der Flüssigkeit schieden sich weiß nadelförmige Krystalle aus, welche an der Luft sehr bald durch Ammoniakverlust roth wurden. Die Flüssigkeit, aus welcher die Krystalle sich abgesetzt hatten, enthielt, nach ihren Versuchen, noch Jodquecksilber und Jodwasserstoff-Ammoniak. Es ist bei dieser Untersuchung weder die Natur der weißen Krystalle, noch des braunen Körpers durch Versuche ermittelt worden.

1) Diese Annalen, Bd. XX S. 161.

2) *Journ. de Pharm.* 1823, p 381, und *Schweigger's Journal*, Bd. XXXIX S. 379.

Eine unvollständige Beobachtung über diesen Gegenstand, die nichts Neues darbietet, hat Böttger mitgetheilt ¹⁾.

Unter diesen Umständen schien es mir von Interesse zu seyn, mit Rücksicht auf die sehr interessanten Resultate, welche Kane's und Ullgren's Arbeiten neuerlich in Betreff der aus der gegenseitigen Einwirkung von Quecksilberchlorid und Ammoniak entstehenden Producte geliefert haben, das Verhalten der entsprechenden Jodverbindung genauer zu untersuchen.

Wenn man Quecksilberjodid mit Ammoniakflüssigkeit *bei gewöhnlicher Temperatur* in Berührung bringt, so erfolgt anfangs keine sichtbare Veränderung. Nach einiger Zeit wird indess die Farbe des Jodids blasser, und endlich verwandelt es sich ganz in eine weißse Substanz, welche eine unmittelbare Verbindung von Quecksilberjodid und Ammoniak ist. Ihre Bestandtheile sind aber so lose mit einander verbunden, daß sie, gleich der auf trockenem Wege dargestellten, an der Luft in einigen Stunden den ganzen Ammoniakgehalt verliert und reines Quecksilberjodid hinterläßt.

Ganz dieselbe Verbindung erhält man, wenn zu einer Auflösung von Quecksilberjodid in Jodkalium, Jodnatrium oder Jodwasserstoff-Ammoniak Ammoniak gesetzt wird, wobei sie sogleich in Gestalt eines krystallinischen Pulvers niedergeschlagen wird. So wie an der Luft, so wird sie auch durch Wasser in ihre Bestandtheile zerlegt. Sie enthält, wie die nachfolgenden Versuche zeigen, nur halb so viel Ammoniak, als die auf trockenem Wege dargestellte.

I. 1,459 Grm. wurden gelinde erhitzt, sie hinterließen 1,388 Jodid, und lieferten 0,016 Wasser, welches in Kalihydrat aufgefangen wurde, und von unvollkommenem Trocknen herrührte, wie es bei einer so leicht zersetzbaren Verbindung nicht anders möglich ist.

1) Journal für pract. Chemie, Bd. VIII S. 481.

II. 1,678 lieferten auf gleiche Art 1,61 Jodid und 0,01 Wasser.

Hiernach enthält die Verbindung:

	I.	II.
Quecksilberjodid	95,133	95,947
Wasser	1,097	0,595
Ammoniak	3,770	3,458
	<hr/> 100	<hr/> 100

oder nach Abzug des Wassers:

	I.	II.
Quecksilberjodid	96,49	96,52
Ammoniak	3,51	3,48
	<hr/> 100.	<hr/> 100.

Dem zufolge enthält sie auf 1 At. Quecksilberjodid ein einfaches Atom Ammoniak, $\text{HgJ} + \text{NH}^3$, oder besser $2\text{HgJ} + \text{NH}^3$; denn die danach berechnete Zusammensetzung ist:

Quecksilberjodid	96,37
Ammoniak	3,63
	<hr/> 100.

Verwickelter wird aber der Vorgang, wenn man Quecksilberjodid mit Ammoniakflüssigkeit erhitzt. Es wird zuerst heller, fast weiß, aber schnell, schon bei etwa 60°C. geht die Farbe in Braun über, welches gegen den Siedepunkt der Flüssigkeit dunkel, dem Kermes ähnlich wird, und sich bei fortgesetztem Kochen nicht weiter ändert. Während des Erkalteus setzt die gelb gefärbte Flüssigkeit lange, nadelförmige, weiße Kry-
stalle von dem so eben beschriebenen Quecksilberjodid-Ammoniak ab.

Bei diesem Vorgange sehen wir also einen Theil des Jodids sich mit dem Ammoniak unmittelbar verbinden, und in diesem Punkte weicht das Verhalten des

Jodids von dem des Chlorids ab, bei welchem wir auf nassem Wege, bis jetzt wenigstens, die Bildung einer solchen Verbindung nicht bemerkt haben. Ferner aber wird ein dunkelbrauner Körper gebildet, welcher, wie ich mich bemühen werde, zu zeigen, eine Amidverbindung ist, jedoch nicht dem *Mercurius praecipitatus albus* analog zusammengesetzt, sondern der aus diesem durch Einwirkung von Wasser oder Alkalien entstehenden gelben basischen Verbindung, mithin aus Quecksilberjodid; Quecksilberoxyd und Quecksilberamid. Wenn aber eine solche Verbindung entstehen soll, so muß gleichzeitig Jodwasserstoffsäure gebildet werden, und dieß ist in der That der Fall; denn wenn man die Ammoniak- und die Amidverbindung abgeschieden hat, und die Flüssigkeit verdunstet, so krystallisirt zuletzt Jodwasserstoff-Ammoniak, von dem ein Theil mit einer gewissen Quantität des Jodids zu einem schon von Boullay anderweitig beschriebenen Doppelsalze vereinigt ist.

Die Darstellung der braunen Amidverbindung im reinen Zustande erfordert jedoch einige Vorsichtsmaßregeln. Da nämlich das gleichzeitig gebildete Quecksilberjodid-Ammoniak so schwerlöslich ist, daß es schon aus der noch heißen Flüssigkeit auszukrystallisiren anfängt, so muß man dieselbe unmittelbar nach dem Kochen abgießen, was leicht geschehen kann, weil die neue Verbindung wegen ihrer Schwere sich sehr bald zu Boden setzt. Man muß alsdann von Neuem Ammoniak hinzusetzen, zum Kochen erhitzen, abgießen, und dieß so oft wiederholen, als das abgegossene Ammoniak beim Erkalten Krystalle von Quecksilberjodid-Ammoniak absetzt. Ich habe ein 5- bis 7maliges erneuertes Aufgießen von Ammoniak nöthig gefunden. Hat man diese Vorsicht nicht gebraucht, so enthält die braune Verbindung mehr oder weniger Jodid-Ammoniak, und in Folge dessen bemerkt man beim Trocknen rothe Punkte von Jodid darin. Außerdem ist zu bemerken, daß die Am-

moniakflüssigkeit concentrirt und in ziemlicher Menge angewandt werden muß, weil sich sonst jene schwerlösliche Verbindung in noch größerer Menge abscheidet.

Der neue Körper besitzt eine braune, bisweilen sich in's Purpurrothe neigende Farbe, ist an der Luft unveränderlich, läßt sich mindestens bis 180° C. erhitzen, ohne etwas anderes als eine Spur hygroskopischen Wassers abzugeben, und entwickelt, mit Kalilauge gekocht, *keine Spur von Ammoniak*. Erhitzt man ihn dagegen mit einer Auflösung von Schwefelbaryum, so wird eine ziemliche Menge Ammoniak frei; er zeigt also in dieser Beziehung genau dasselbe Verhalten, wie die gelbe basische Verbindung des weißen Präcipitats.

Beim Ausschluss der Luft in einer kleinen Retorte erhitzt, schmilzt er zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit, indem eine kleine Menge Wasser sich zeigt. Er wird zersetzt; Quecksilberjodid und metallisches Quecksilber sublimiren, es entwickelt sich Ammoniak und Stickgas, und es bleibt kein Rückstand. Bei diesem Proceß zeigt die Masse in der Retorte ein lebhaftes Fulminiren mit blauem Licht.

In Chlorwasserstoffsäure löst sich diese Verbindung beim Erwärmen ziemlich leicht auf, und giebt eine farblose Flüssigkeit, welche im concentrirten Zustande beim Erkalten hellgelbe Krystalle von dem von Boullay zuerst beschriebenen Doppelsalze aus Quecksilberchlorid und Jodid ($\text{HgCl} + \text{HgJ}$), daneben aber auch Krystalle von reinem Jodid absetzt. (Genau dieselbe Erscheinung zeigt sich beim Erkalten einer Flüssigkeit, welche erhalten wird, indem man Quecksilberoxyd in überschüssiger Chlorwasserstoffsäure auflöst und in der Wärme Quecksilberjodid in dieselbe einträgt.)

Um die Zusammensetzung dieses Körpers auszumitteln, wurden mehrfache Versuche angestellt, welche jedoch nur die Menge des Quecksilbers und des Ammoniaks ergeben, da eine Bestimmung des Jods sich nicht

ausführen liefs. Ich will ausserdem noch bemerken, dafs die anzuführenden Bestimmungen mit einem zu verschiedenen Zeiten dargestellten Präparat unternommen sind, und dafs es stets zuvor bei einer Temperatur von 120° C. getrocknet wurde, wobei sich, da es nur wenig hygroskopisch ist, zuweilen gar kein Gewichtsverlust zu erkennen gab.

I. 1,11 Grm. wurden in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, und mit einem Zusatz von Salpetersäure einige Zeit erhitzt, um einen Theil des Jods auszutreiben, worauf durch die hinreichend verdünnte Auflösung ein Strom von Schwefelwasserstoffgas geleitet wurde. Der anfangs entstehende orangefarbige Niederschlag (schwefelbasisches Quecksilberjodid) verwandelt sich erst spät in schwarzes Schwefelquecksilber, welches, scharf getrocknet, 1,007 betrug. Hier, wie in den folgenden Versuchen, war immer etwas freier Schwefel beigemengt, welcher von der Einwirkung des freigewordenen Jods auf einen Theil des Schwefelwasserstoffs herrührt. Um die wahre Menge des Quecksilbers zu erhalten, mufste deshalb die des Schwefels noch besonders bestimmt werden. Zu diesem Zweck wurden 0,968 von dem erhaltenen Schwefelmetall mittelst Königswasser oxydirt, wobei sich 0,181 Schwefel abschieden, und durch Chlorbaryum 0,102 schwefelsaure Baryterde erhalten wurde, welche $=0,014$ Schwefel, dessen ganze Menge auf 0,195 erhebt. Das Quecksilber beträgt mithin 0,773 in 0,968 Schwefelmetall, oder 0,804 in der gesammten Menge desselben, $=72,441$ Proc.

II. 1,231 wurden auf gleiche Weise behandelt, und nur die Anwendung der Salpetersäure vermieden. Das Schwefelquecksilber wog 1,057, dessen Quecksilbergehalt $=0,912$ oder 74,090 Proc., welche Zahl jedoch jedenfalls zu hoch ist, indem in diesem einen Versuche der Schwefel nicht besonders bestimmt wurde. Die vom Schwefelquecksilber abfiltrirte Flüssigkeit wurde zur Bestimmung des Ammoniaks im Wasserbade zur Trockne

gebracht, wieder aufgelöst und mit Platinchlorid vermischt. Es zeigte sich indessen hierbei, daß noch Jod vorhanden war, in Folge dessen der gefällte Platinsalmiak mit einem schwarzbraunen Niederschlage gemengt erschien, der vermuthlich aus Jodplatin bestand. Er wurde mit Alkohol so lange gewaschen, bis dieser farblos ablief, und durch Glühen zersetzt, wobei 0,246 metallisches Platin hinterblieben, während etwas Jod sich verflüchtigte. Da 0,246 Platin 0,04278 Ammoniak entsprechen, so macht dies 3,475 Proc. aus, wiewohl diese Zahl zu groß ist, da das beigemengte Jodplatin nicht abgeschieden werden konnte, und die Ammoniakbestimmung folglich auf diesem Wege bei der Jodverbindung nicht anwendbar ist, während sich Kane bei denen des Chlors dieser Methode mit Vortheil bedient hat.

III. 1,773 mit Königswasser zerlegt, lieferten 1,623 Schwefelquecksilber, worin die Untersuchung 0,328 Schwefel nachwies, so daß das Quecksilber 1,289 oder 72,713 Proc. beträgt.

IV. Um den Ammoniakgehalt genau zu bestimmen wurden 2,125 mit einem Ueberschuß von Schwefelbaryumauflösung so lange gekocht, bis alles Ammoniak ausgetrieben war, welches in verdünnter Chlorwasserstoffsäure aufgefangen wurde. Nachdem sie im Wasserbade abgedampft worden, wurde der Rest mit Platinchlorid behandelt, und ein Niederschlag erhalten, der nach dem Glühen 0,385 Platin hinterließ, entsprechend 0,6695 oder 3,15 Proc. Ammoniak. Das Schwefelquecksilber wog nach dem Auswaschen mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure und Trocken 1,589. Beim Auflösen in Königswasser zeigte sich eine Beimengung von 0,0317 schwefelsauren Baryts, nach deren Abzug das Schwefelmetall nur 1,5573 beträgt, worin die fernere Untersuchung 0,2158 Schwefel nachwies, so daß 1,3415 Quecksilber vorhanden waren. Dies macht 63,16 Proc. der Verbindung aus, also 10 Proc. weniger als nach allen übrigen Ver-

suchen, was nur darin seinen Grund haben konnte, daß das Fehlende von dem überschüssigen Schwefelbaryum aufgelöst worden war, ungeachtet diejenigen Chemiker, welche früher derartige Analysen angestellt haben, dieses Umstandes nicht erwähnen. Wohl aber wird diese Vermuthung, welche der folgende Versuch bestätigt hat, schon durch die Existenz eines von Brunner entdeckten Salzes, $\text{K} + \text{Hg} + 5\text{H}$, sehr wahrscheinlich, worin das Schwefelquecksilber ohne Zweifel das elektro-negative Element vorstellt.

V. Es wurden daher 3,04 Grm. aufs Neue ebenfalls so behandelt. Das durch Erhitzen des Platinsalziaks gewonnene Platin betrug 0,547, = 0,094 oder 3,093 Proc. Ammoniak. Das gefällte Schwefelquecksilber wurde abfiltrirt, und die Flüssigkeit mit Chlorwasserstoffsäure übersättigt, wobei sich ein Gemenge von Schwefelquecksilber und Schwefel niederschlug, welches dem ersteren hinzugefügt wurde, worauf das Ganze nach dem Trocknen 2,615 betrug. Als 2,543 desselben durch Oxydation mit Königswasser etc. untersucht wurden, so fand sich, daß ihnen 0,017 schwefelsaurer Baryt beigemengt war, und der Gehalt an Schwefel 0,465 betrug. Wird dieß aufs Ganze berechnet, so ergibt sich das Quecksilber zu 2,1191 oder 69,707 Proc. Es darf nicht befremden, daß unter diesen Umständen, bei einer so viele Umwege erfordernden Methode der Quecksilbergehalt etwas zu niedrig ausfällt. (Wenn man das Schwefelquecksilber, um es zu oxydiren, mit concentrirter Salpetersäure und sodann mit Chlorwasserstoffsäure übergießt, so bemerkt man, daß der Schwefel sich zum großen Theil abscheidet, und nur schwierig von einem Antheil Schwefelquecksilber, welches er einhüllt, zu befreien ist. Wendet man hingegen *rauchende* Salpetersäure an, so scheidet sich in der Regel gar kein Schwefel ab, und wenn dieß der Fall ist, so erscheint er in rein gelben Tropfen, wobei man zugleich

bemerkt, daß auf Zusatz der ersten Portionen Chlorwasserstoffsäure ein Theil des schwarzen Schwefelmetalls sich in Zinnober verwandelt.)

Nachstehende Uebersicht zeigt eine Zusammenstellung der erhaltenen Resultate:

	I.	II.	III.	IV.	V.
Quecksilber	72,441	74,090	72,713	—	69,707
Ammoniak	—	3,475	—	3,15	3,093

Berücksichtigt man die Bildung dieses Körpers, welche derjenigen analog ist, wodurch die gelbe basische Chlorverbindung entsteht, mit welcher er außerdem die größte Uebereinstimmung in seinen Eigenschaften zeigt, so darf man schließen, daß er eine Verbindung von *Quecksilberjodid*, *Quecksilberoxyd* und *Quecksilberamid* sey, welche, nach Analogie der Chlorverbindung, durch

bezeichnet wird. Das berechnete Resultat ist in diesem Fall:

Quecksilber	71,873	
Jod	22,421	
Stickstoff	2,513	} = 3,044 Ammoniak
Wasserstoff	0,354	
Sauerstoff	2,839	
	<hr/>	
	100.	

Eine dem weißen Präcipitat selbst entsprechende Verbindung, $=\text{HyJ} + \text{HyNH}^2$, würde dagegen 58,696 Quecksilber und 4,973 Proc. Ammoniak erfordern, also von den erhaltenen Resultaten sehr abweichen. Sie scheint nicht darstellbar zu seyn.

Wird diese Vorstellung von der Natur des Präparats zu Grunde gelegt, so beruht seine Bildung darauf, daß 4 At. Quecksilberjodid, 4 Doppelatome Ammoniak und 2 At. Wasser sich gegenseitig zu 1 At. der basi-

schen Amidverbindung und 3 At. Jodwasserstoff-Ammoniak zersetzen. Denn:

Da es indess von Wichtigkeit ist, den Gehalt dieser Verbindung an Quecksilberoxyd durch den Versuch nachzuweisen, so versuchte ich, sie in trockenem Chlorwasserstoffgas zu erhitzen, wie es Ullgren beim weissen Präcipitat, freilich zu dem gerade entgegengesetzten Zweck, gethan hat; denn man durfte glauben, dafs vermöge eines Sauerstoffgehalts sich Wasser bilden werde. Eine gewogene Menge der Verbindung wurde, nachdem sie sorgfältig getrocknet worden, im Wasserbade bei 100° der Wirkung des Gases ausgesetzt; sie färbte sich dabei an einigen Stellen gelb, und es gingen weisse Dämpfe in eine als Vorlage dienende Flasche über. Als die Wirkung des Gases bei dieser Temperatur aufzuhören schien, wurde die Masse stärker erhitzt, wobei sie zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit schmolz und sich zuletzt vollständig verflüchtigte. Die nächsten Theile des Apparats waren mit einem gelben und rothen pulverigen Sublimat bedeckt. Während des ganzen Verlaufes dieser Operation liefs sich nun freilich eine Bildung von Wasser oder tropfbarflüssiger Chlorwasserstoffsäure nicht mit Sicherheit erkennen; allein, wenn eine solche auch wirklich stattfand, so mufste sie bei der geringen Menge Wassers, welche der Theorie nach entstehen kann, kaum wahrzunehmen seyn, da der ganze Apparat sich von Anfang an mit undurchsichtigen Dämpfen erfüllt, und die ganze, als lockeres Pulver sublimirende Masse eine geringe Menge Feuchtigkeit leicht absorbiren kann. Was übrigens dieses Sublimat anbelangt, so zeigte die nähere Untersuchung, dafs es aus Quecksilberjodid-Ammoniak, Quecksilberchlorid, Chlor- und Jodwasserstoff-Ammoniak bestand.

Wenn dieser Versuch zu keinem entscheidenden

Resultat führte, so liefs sich ein solches mit mehr Erfolg von der blofsen Einwirkung der Hitze auf die Verbindung erwarten. Schon oben wurde ihr Verhalten in dieser Beziehung angegeben, und dabei bemerkt, dafs sie selbst im gut getrockneten Zustande beim Erhitzen etwas Wasser liefert. Bei dieser Zersetzung wird kein Jodwasserstoff-Ammoniak gebildet; denn das, was sublimirt, tritt an Wasser nichts Auflöslisches ab, und ist ein Gemenge von Quecksilberjodid und Metall. Da sich indessen stets auch freies Ammoniak unter den gasförmig entweichenden Producten findet, so kann diefs nur dadurch geschehen, dafs ein Theil des Amids in Ammoniak und Stickgas zerfällt, wodurch die Menge des Wassers, welches sich gleichzeitig bildet, um ein Bedeutendes vermindert werden kann, wiewohl dann andererseits etwas Sauerstoffgas entweichen müfste.

Ich glaubte, die Analyse dieser Amidverbindung dadurch controliren zu können, dafs ich die Quantitäten Jodid und Metall, welche bei der erwähnten Zersetzung in der Hitze erhalten werden, gesondert zu bestimmen versuchte. Zu dem Ende wurde die sublimirte Masse mit Kalium zusammengerieben; allein es zeigte sich, dafs das Jodid unter Feuererscheinung vom Kalium zerlegt, und Jodkalium und metallisches Quecksilber gebildet werden.

Beim Erhitzen in Wasserstoffgas verhielt sich die Amidverbindung ganz wie beim Erhitzen für sich, so wie auch Quecksilberjodid in diesem Gase ohne Zersetzung sublimirt.

Ungeachtet nun durch diese Versuche die Gegenwart des Sauerstoffs, wie ich glaube, nicht mit genügender Evidenz dargethan wird, so sprechen doch, aufser der Uebereinstimmung der Analysen mit der Formel, mehre Gründe für die darin angenommene Zusammensetzung. Zunächst die Art der Bildung dieses Körpers, bei Gegenwart von überschüssigem Alkali und unter fort-

dauerndem Kochen, so wie der Umstand, daß derselbe durch Erhitzen mit ätzender Kalilauge durchaus nicht verändert wird. Ferner wird in diesem Fall kein Ammoniak entwickelt, was mit dem Verhalten der analogen basischen Chlorverbindung übereinkommt, während der weiße Präcipitat selbst bekanntlich in diesem Fall einen Theil des Ammoniaks verliert.

Endlich hat schon Kane die Beobachtung gemacht, daß die basische Chlorverbindung beim Digeriren mit Jodkaliumlösung braun wird und Ammoniak entwickelt, während der weiße Präcipitat in gleichem Fall Quecksilberjodid bildet. Jener braune Körper ist unsere in Rede stehende Verbindung, und würde sich bei diesem Prozesse weiter nichts als Chlorkalium bilden, so wäre ihre Zusammensetzung keinem Zweifel unterworfen. Allein es wird gleichzeitig Ammoniak frei, was auf den ersten Anblick befremden muß.

Bei den in dieser Beziehung angestellten Versuchen fand ich jene Angabe Kane's richtig; allein es ergab sich, daß das Freiwerden von Ammoniak gewissermaßen ein secundärer Vorgang ist, und durch die Einwirkung des überschüssigen Jodkaliums auf die schon gebildete Amidverbindung bedingt wird. Wird letztere auf dem früher beschriebenen Wege dargestellt und im trocknen Zustande mit Jodkaliumlösung digerirt, so entwickelt sich gleichfalls Ammoniak, indem sich, wenn ein Ueberschuß von Jodkalium angewendet wird, alles zu einer gelblichen Flüssigkeit (Kalium-Quecksilberjodid) auflöst. Ganz dasselbe erfolgt, wenn man statt der braunen Jodverbindung die gelbe basische Chlorverbindung wählt. In allen diesen Fällen muß das Quecksilberoxyd und das Quecksilberamid in Jodid verwandelt werden, wobei der Sauerstoff des Oxyds das Kalium zu Kali oxydirt, wie denn in der That die Flüssigkeit stark alkalisch wird, und durch Anziehen von Kohlenensäure aus der Luft die Gegenwart von freiem Alkali darthut. Das

Quecksilberamid dagegen zerlegt sich mit dem Jodkalium unter Mitwirkung der Elemente des Wassers so, daß Jodquecksilber, Kali und Ammoniak entstehen.

Diese Erklärung wird unterstützt durch das Verhalten des *Quecksilberoxyds* zur Jodkaliumlösung, welches sich in dieser beim Erwärmen unter Bildung von kausischem Kali und Jodquecksilber vollständig auflöst.

Bei dieser Gelegenheit muß ich bemerken, daß wenn man weißen Präcipitat oder dessen basische Verbindung mit einer concentrirten Auflösung von Chlorkalium oder Chlornatrium kocht, sich Ammoniak entwickelt, und die Flüssigkeit Quecksilber aufgelöst enthält, während dies bei Anwendung von reinem Wasser nicht der Fall war.

Da nach den Versuchen von Ullgren die basische Chlorverbindung durch Erhitzen von basischem Quecksilberchlorid ($\text{HyCl} + 3\text{Hy}$) in Ammoniakgas erhalten, und dadurch ihre Zusammensetzung leicht nachgewiesen werden kann, so suchte ich ein entsprechendes basisches Quecksilberjodid darzustellen, welches unter gleichen Umständen die braune Amidverbindung liefern mußte.

Die Darstellung eines solchen basischen Quecksilberjodids scheint indessen größeren Schwierigkeiten unterworfen zu seyn, und mehrere Methoden, welche versucht wurden, gaben negative, aber doch bemerkenswerthe Resultate.

Erhitzt man z. B. Quecksilberjodid mit einer Auflösung von Chlorkalk, so löst es sich darin auf, und bei eintretendem Kochen schlägt sich ein weißer gelatinöser Körper nieder, welcher sich als *basisch überjodsaure Kalkerde* zu erkennen gab. Die Flüssigkeit enthielt Quecksilberchlorid ¹⁾.

Quecksilberoxyd und Jodid, mit Wasser erhitzt, äußern keine Wirkung auf einander; auch beim Zusam-

1) Vermischt man eine Auflösung von Jodkalium oder Jodnatrium mit der von Chlorkalk, bis die Färbung wieder verschwindet, so krystallisirt nach dem Erkalten *jodsaure Kalkerde*.

menschmelzen beider Körper in dem richtigen Verhältnisse (1 At. Jodid und 3 At. Oxyd) entsteht keine feste Verbindung. Digerirt man Quecksilberoxyd mit Jod und Wasser, so scheidet sich nach einiger Zeit rothes Jodid in krystallinischer Form aus, während jodsaures Quecksilberoxyd als weißes Pulver beigemengt ist.

Ein genügenderes Resultat läßt sich erhalten, wenn man Quecksilberjodid mit verdünnter Kalilauge erhitzt. Es verwandelt sich dann in ein gelbbraunes Pulver, welches das basische Salz ist, oder vielmehr dasselbe in der Regel mit Quecksilberoxyd gemengt; denn es gelang nicht, das Oxy-Jodid frei davon zu erhalten. Indessen wird auch verhältnißmäßig wenig von diesem Product erhalten; denn das meiste Quecksilberjodid bleibt in dem sich bildenden Jodkalium aufgelöst. Es würde unnütz seyn, wenn ich hier die Versuche anführen wollte, mittelst deren der Quecksilbergehalt in dem erhaltenen basischen Jodid bestimmt wurde; derselbe schwankte stets und betrug bald mehr, bald weniger, als die Rechnung für $\text{HyJ} + 3\text{Hy}$ giebt (72,9 Proc.), woraus deutlich genug hervorzugehen scheint, daß es zuweilen Jodid, zuweilen Oxyd beigemengt enthielt. Dessen ungeachtet liefs es sich aber anwenden, um in Ammoniak erhitzt zu werden.

Eine Portion wurde (nach vorgängigem Trocknen bei 120°) einem Strome von Ammoniak ausgesetzt, und während dem bis zu 180° C. erhitzt. Es entband sich etwas Wasser, und die gelbbraune Farbe verwandelte sich in die rothbraune der Amidverbindung. Nachdem das so erhaltene Product einige Zeit an der Luft gelegen hatte, wobei es unverändert blieb, wurde es mit Kalilauge gekocht, ohne daß Ammoniak sich gezeigt hätte. Als es aber auf gleiche Weise mit Schwefelbariumauflösung behandelt wurde, *entband sich eine reichliche Menge Ammoniak.*

Diese Versuche setzen, wie mich dünkt, die wahre Natur der aus Quecksilberjodid und Ammoniak entste-

henden Amidverbindung aufser Zweifel, indem sie bestätigen, dafs dieser interessante Körper als eine Verbindung von Quecksilberjodid, Quecksilberoxyd und Quecksilberamid betrachtet werden mufs.

Mit *Quecksilberjodür* wurden ebenfalls einige Versuche über die Wirkung des Ammoniaks auf dasselbe angestellt. Wird es bei gewöhnlicher Temperatur mit jenem behandelt, so verwandelt es sich in ein schwarzes Quecksilberjodür-Ammoniak, welches aber beim Trocknen schon fast alles Ammoniak verliert und wieder grün wird. Kocht man das Jodür mit Ammoniakflüssigkeit, so erhält man eine schwärzliche Verbindung mit viel metallischem Quecksilber gemengt, während aus der Flüssigkeit Quecksilberjodid-Ammoniak anschiefst. Die Leichtigkeit, mit der das Jodür sich in Jodid und Metall zerlegt, erschwert eine genauere Untersuchung der entstandenen Producte.