

trirter sein, wenn nur immer die Vorsicht dabei obwaltet, dass letzteres im Ueberschusse vorhanden und die Lösung des salpetersauren Wismuthoxyds nicht zu viel freie Säure enthält. Diese zwei hier mitgetheilten Salze scheinen jedoch nicht die einzigen Verbindungen zu sein, welche die Chromsäure mit dem Wismuthoxyd bildet. Ich habe deren noch andere erhalten, theils von satt orangerother, theils von lebhaft hochrother Farbe, und meist deutlich krystallinisch, je nachdem ich die salpetersaure Wismuthlösung in eine Auflösung von rothem chromsauren Kali eingoss, oder dem gelben Salz von der Formel $3\text{BiO}_3, 2\text{CrO}_3$ einen Antheil Chromsäure entzog. Zu dem Punkte bin ich in dieser Arbeit jedoch noch nicht gelangt, dass eine Analyse dieser Verbindungen rathsam erschienen wäre, indem die gleiche Darstellungsweise doch nicht immer das gewünschte Resultat ergab und das Gelingen wahrscheinlich von andern mir noch unbekannten Bedingungen abhängig ist. Ausserdem konnte ich sowohl in diesen erhaltenen orangerothern wie in den hellrothen Proben schon mit blosssem Auge hellgelbe Körnchen wahrnehmen, die zur Vermuthung Raum geben, dass diese so schön und lebhaft gefärbten Produkte Gemenge verschiedener Verbindungen sind.

LXVIII.

Ueber die Einwirkung der Chlormetalle auf Jodblei.

Von

A. Engelhardt.

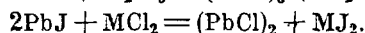
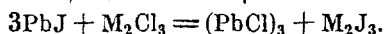
(Aus dem *Bullet. de l'Acad. de St. Pétersbourg. t. XIV, No. 10.*)

Eisenchlorid und Kupferchlorid wirken auf Jodkalium ganz eben so ein, wie die entsprechenden Eisen- und Kupferoxydsalze, d. h. sie scheiden Jod aus.

Da ich diese Reaction genauer studiren wollte, besonders um zu sehen, ob eine ähnliche Ausscheidung von Jod stattfindet bei der Einwirkung anderer, den Formeln M_2Cl_3 und MCl_2 entsprechender Metallchloride auf Jodmetalle, so untersuchte ich die Einwirkung verschiedener Chlormetalle auf Jodblei und einige andere Jodmetalle.

Ich habe das Jodblei deshalb gewählt, weil dasselbe, so wie auch das Chlorblei, durch sein charakteristisches Aeussere und durch seine Schwerlöslichkeit selbst ohne Analyse leicht erkennbar ist. Meiner Meinung nach ist es beim Studium einer Reaction am besten, mit dergleichen charakteristischen Körpern zu thun zu haben, weil dadurch die Arbeit bedeutend erleichtert wird und in kürzerer Zeit vollendet werden kann.

Aus meinen Untersuchungen ist zu ersehen, dass nur das Eisenchlorid und Kupferchlorid das Jod aus den Jodmetallen ausscheiden; die übrigen Metallchloride (M_2Cl_3 und MCl_2) aber scheiden, gleich den Metallchlorüren, kein Jod aus den Jodmetallen aus, sondern geben mit Jodblei z. B. folgende Reactionen:



Wenn das Jodblei aber im Ueberschusse vorhanden ist, so bildet sich nicht Chlorblei, sondern Verbindungen nach der Formel $Pb(J_xCl_y)$ [wo $x < 1$ und $y < 1$, aber $x + y = 1$], d. h. solche Verbindungen, die man als Jodblei betrachten kann, in welchem ein Theil des Jods durch sein Aequivalent Chlor ersetzt worden ist.

a) *Einwirkung der Chlormetalle $MCl^*)$ auf Jodblei.*

Zuerst untersuchte ich die Einwirkung des Chlorbleis auf Jodblei.

*) Zur Gruppe der Chlormetalle, welche ich durch MCl ausdrücke, gehören auch Cu_2Cl und Hg_2Cl . $CuCl$ und $HgCl$ gehören zur Gruppe, welche ich durch die Formel MCl_2 bezeichne. Um diese Verbindungen unter die Formeln MCl und MCl_2 zu bringen, ist das Aequivalent des Kupfers und Quecksilbers zu verdoppeln, so dass ich

Das Jodblei wurde mit einem grossen Ueberschusse von Chlorblei vermischt und diese Mischung mit Wasser gekocht; nach anhaltendem Sieden hatte das Jodblei seine orangegelbe Farbe verloren und sich in ein hellgelbes Pulver verwandelt, die darüberstehende Flüssigkeit aber setzte beim Erkalten nur weisse glänzende, nadelförmige Krystalle von Chlorblei ab. Das gelbe Pulver wurde noch einmal mit Wasser ausgekocht und die nun erhaltene wässrige Lösung gab beim Erkalten gelbe glänzende, nadelförmige Krystalle, welche ich mit A bezeichnen will. Der Rückstand gab bei weiterer Behandlung mit kochendem Wasser eine Lösung, aus der sich beim Erkalten gelbe, den mit A bezeichneten ähnliche Krystalle B ausschieden. Bei noch weiterer Behandlung des Rückstandes mit kochendem Wasser schieden sich aus der Lösung beim Erkalten endlich nur sechsseitige Blättchen von Jodblei aus.

Die nadelförmigen Krystalle A und B haben eine schöne schwefelgelbe Farbe, die Krystalle B waren aber merklich gelber als A; unter der Loupe stellen sie sich als dünne, durchsichtige gelbe Prismen dar. Nach ihrem Aeusseren haben diese Krystalle grosse Aehnlichkeit mit dem aus Wasser krystallisirten PbCl_2 , nur unterscheiden sie sich durch ihre Farbe. Sie enthalten Blei, Chlor und Jod, und der Bleigehalt betrug bei A 68,93 p. C. und bei B 59,35 p. C.

Aehnliche Nadeln erhält man beim Vermischen einer heissen gesättigten Auflösung von Jodblei mit einer Auflösung von Chlorblei.

Um diese gelben Nadeln von gleicher Beschaffenheit zu erhalten, muss Chlorblei immer im Ueberschusse vorhanden sein und zwar in einer solchen Quantität, dass alles Jodblei in ein gelbes Pulver verwandelt wird, ausserdem aber muss die Lösung mit Chlorblei gesättigt sein. Wenn man Jodblei mit einem Ueberschusse von Chlorblei vermischt

Kupferchlorür durch CuCl und Kupferchlorid durch CuCl_2 , die entsprechenden Quecksilberverbindungen also durch HgCl und HgCl_2 ausdrücken werde.

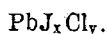
und mit Wasser kocht, die Lösung filtrirt, die sich beim Erkalten ausscheidenden Krystalle herausnimmt und die Flüssigkeit wieder zur weiteren Bearbeitung des Rückstandes benutzt, so kann man beinahe alles Jodblei in diese gelben Nadeln verwandeln. Die Nadeln, welche nach jedesmaligem Erkalten der Lösung erhalten werden, sind, ihrem Aeusseren nach, unter sich ganz ähnlich, und eben so gleichen sie den Krystallen A und B. Die auf diese Art erhaltenen glänzenden, schwefelgelben Nadeln C und D enthielten: C — 63,96 p. C. und D — 63,23 p. C. Blei. Die Lösung, aus der sich beim Erkalten die gelben nadelförmigen Krystalle ausgeschieden hatten, gab nach dem Abdampfen Krystalle von Chlorblei.

Wenn statt Chlorblei Jodblei im Ueberschusse angewendet wird, so muss die Lösung, aus der sich die gelben nadelförmigen Krystalle ausscheiden sollen, sehr langsam abgekühlt werden, weil im entgegengesetzten Falle sich auch Krystalle von Jodblei ausscheiden. Wenn dieses geschieht, so muss die Lösung mit den ausgeschiedenen gelben Nadeln und den Blättchen des PbJ wiederum erwärmt und ein wenig abgedampft werden, worauf sich nachher nur gelbe nadelförmige Krystalle ausscheiden.

Diese gelben Nadeln, die bei der Einwirkung des Chlorbleis auf Jodblei erhalten werden, bestehen aus PbJ_xCl_y , in welchen $x < 1$ und $y > 1$, $y + x = 1$ und ausserdem $x < \frac{1}{2}$ und $y > \frac{1}{2}$; so dass die Formel



ihren Platz zwischen $\text{PbJ}_\frac{1}{2}\text{Cl}_\frac{1}{2}$ und PbCl einnehmen wird. Aus dem Bleigehalte in diesen gelben Nadeln ist zu ersehen, dass ihre Zusammensetzung sehr verschieden ist und von der Art ihrer Bereitung abhängt, denn je mehr sich in der Lösung Chlorblei befindet, desto mehr nähert sich die Zusammensetzung der erhaltenen gelben Nadeln dem PbCl , d. h. desto grösser ist der Procentgehalt an Blei in der erhaltenen Verbindung, wie aus dem folgenden Tableau zu ersehen ist.



$\text{PbJ}_{\frac{1}{2}}\text{Cl}_{\frac{1}{2}}$	B	C	D	A	PbCl
56,05 p.C.	59,35 p.C.	63,96 p.C.	63,23 p.C.	68,93 p.C.	74,5 p.C.

B steht der Formel $\text{PbJ}_{\frac{1}{2}}\text{Cl}_{\frac{1}{2}}$, welche 61,09 p. C. Pb fordert, ziemlich nahe.

C und D der Formel $\text{PbJ}_{\frac{1}{4}}\text{Cl}_{\frac{1}{4}}$, welche 64,97 p. C. Pb fordert.

A der Formel $\text{PbJ}_{\frac{1}{2}}\text{Cl}_{\frac{1}{2}}$, welche 68,1 p. C. Pb fordert.

Vom Lichte werden diese Verbindungen ein wenig gebräunt, aber ihre Zersetzung geschieht sehr langsam. Bei der Behandlung mit kaltem Wasser zersetzen sie sich nicht; selbst auch beim Sieden mit demselben verändern sie ihre Farbe nicht.

Aus der Gruppe der Chlormetalle MCl untersuchte ich die Einwirkung des NaCl, BaCl, CaCl, MnCl, CoCl, NiCl ZnCl, SnCl, AgCl, so wie auch die des HCl.

Beim Sieden von Chlorsilber mit Jodblei und Wasser erhält man Jodsilber und Chlorblei, wenn AgCl im Ueberschusse genommen worden war, oder gelbe Nadeln, welche den oben angeführten ähnlich sind, wenn PbJ im Ueberschusse genommen worden war.

Bei der Einwirkung anderer Chlormetalle aus der oben angeführten Gruppe MCl entsteht Folgendes:

Das Jodblei verwandelt sich beim Sieden mit einer starken Auflösung von MCl in ein *hellgelbes Pulver* und löst sich theilweise auf; die filtrirte Auflösung setzt beim Erkalten *glänzende gelbe Nadeln* ab. Wird die Auflösung in ein kaltes Glas abfiltrirt, so setzen sich zuerst orange-gelbe Täfelchen von PbJ ab; sobald aber das Glas sich erwärmt, lösen sich diese Täfelchen wieder auf und bei späterer Erkaltung setzen sich nur gelbe Nadeln ab. Um diese Nadeln ganz rein zu erhalten, erwärmte ich die filtrirte Flüssigkeit so lange, bis Alles, was sich ausgeschieden und zu Boden gesenkt hatte, sich wieder auflöste, und liess dann langsam erkalten; von den dabei anschliessenden Nadeln muss man aber die Auflösung, aus der sie

sich absetzen, abgiessen, ehe sie ganz erkaltet, weil sich sonst oft auch Täfelchen von PbJ ansetzen. Die erhaltenen Nadeln müssen ferner mit einer verdünnten Auflösung desselben Chlormetallcs, durch dessen Einwirkung sie erhalten wurden, abgewaschen werden, weil sie sich in reinem Wasser zersetzen.

Die Nadeln, welche man bei der Einwirkung der oben aufgezählten Chlormetalle erhält, bilden glänzende dünne Prismen, deren Farbe bei weitem gelber ist, als die der oben mit A, B, C und D bezeichneten Verbindungen. Am Lichte zersetzen sie sich sehr leicht, nehmen eine schwarze Farbe an und scheiden Jod ab. Diese Zersetzung findet an derjenigen Oberfläche der Nadeln statt, welche dem Lichte zugekehrt war, und zwar findet diese Zersetzung unter directer Einwirkung der Sonnenstrahlen schneller als am gewöhnlichen Lichte statt. Von Wasser werden sie, sowohl in der Kälte als auch beim Kochen damit, zersetzt, wobei sie eine orangegelbe Farbe annehmen, und Jodblei sich ausscheidet.

Wenn das gelbe Pulver oder die gelben Nadeln, welche man bei der Einwirkung des Chlormetallcs auf Jodblei erhält, mit Wasser gekocht werden, so zersetzen sie sich; es entsteht ein orangefarbenes Pulver und man erhält eine Auflösung, welche beim Erkalten Täfelchen von PbJ absetzt. Werden diese Täfelchen entfernt und die Auflösung abgedampft, so erhält man gelbe Nadeln, welche den oben mit A bezeichneten gleichen; werden nun diese mit einer nicht zu grossen Menge Salpetersäure erhitzt, so scheidet sich Jod ab und es bleibt Chlorblei und salpetersaures Bleioxyd zurück. Solche gelbe Nadeln, welche ich durch die Einwirkung von NaCl auf PbJ erhalten habe, und mit E bezeichnen will, enthielten 54,12 p. C. Pb; durch die Einwirkung des BaCl auf PbJ erhaltene Nadeln (F) enthielten 53,89 p. C. Pb; und durch die Einwirkung des MnCl auf PbJ erhaltene (G) 50,8 p. C. Pb. Die Nadeln G zersetzen sich am Lichte viel schneller als die Nadeln E und F; eine unter augenscheinlicher Absonderung von Jod durch das Licht zersetzte Menge derselben gab bei der Analyse einen Bleigehalt von 51,11 p. C.

Die auf solche Weise erhaltenen Verbindungen haben die Formel PbJ_xCl_y ; in ihnen ist aber die Quantität des Jods der des Chlors überlegen, so dass $x > \frac{1}{2}$ und $y < \frac{1}{2}$ und es steht demnach die Formel PbJ_xCl_y zwischen den Formeln PbJ , welche 44,93 p. C. Pb enthält, und $\text{PbJ}_\frac{1}{2}\text{Cl}_\frac{1}{2}$, welche 56,05 p. C. Pb fordert. Der Bleigehalt von E und F kommt dieser letzteren Formel ziemlich nahe, der von G aber der Formel $\text{PbJ}_\frac{3}{2}\text{Cl}_\frac{1}{2}$, welche 51,78 p. C. Pb enthält.

Auf diese Art erhalten wir folgende Reihenfolge von Verbindungen:

PbJ enthält 44,93 p. C. Pb.

$(x > \frac{1}{2}, y < \frac{1}{2})$	PbJ_xCl_y	{	G enthält 50,8 p. C. Pb
			F " 53,89 " Pb
			F " 54,12 " Pb

Von schwefelgelber Farbe; zersetzen sich sehr schnell am Lichte und nehmen eine schwarze Farbe an; zersetzen sich bei der Behandlung mit kaltem Wasser.

$\text{PbJ}_\frac{1}{2}\text{Cl}_\frac{1}{2}$ enthält 56,05 p. C. Pb.

$(x < \frac{1}{2}, y > \frac{1}{2})$	PbJ_xCl_y	{	B enthält 59,35 p. C. Pb
			C " 63,96 " Pb
			D " 63,23 " Pb
			A " 68,93 " Pb

Von hellgelber Farbe; zersetzen sich am Lichte nur wenig und werden kaum merklich braun. Von kaltem Wasser werden sie nicht zersetzt; bilden sich auch beim Kochen von G, E und F mit Wasser, wobei ein Ueberschuss von PbJ nachbleibt.

PbCl enthält 74,5 p. C. Pb.

(Zur Bestimmung des Bleies in diesen Verbindungen wurden sie mit Wasser behandelt, zu welchem so lange Salpetersäure in kleinen Dosen zugesetzt wurde, als sich Jod entwickelte. Die erhaltene farblose Auflösung wurde dann durch Schwefelsäure niedergeschlagen.)

Jodblei mit kalter Salzsäure übergossen und einige Zeit damit stehen gelassen, verändert sich in ein gelbes Pulver; die Auflösung nimmt eine dunkelrothe Farbe an und scheidet Jod aus.

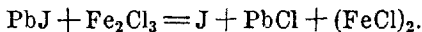
Beim Sieden mit Salzsäure löst sich PbJ, wie bekannt, auf*) und giebt eine röthlich-gelbe Auflösung; beim Abkühlen der Auflösung setzen sich glänzende gelbe, vierseitige Prismen ab, welche sich bei der Behandlung mit kaltem Wasser zersetzen und Jodblei ausscheiden. Diese gelben Prismen enthalten 54,07 p. C. Pb, also beinahe eben so viel, wie die Nadeln E.

Auf eben solche Art wirkt Salzsäure auf Jodkalium. Wird KJ mit Salzsäure übergossen und einige Zeit damit stehen gelassen, so nimmt die Auflösung eine stark dunkelbraune Farbe an, und beim Erwärmen der Auflösung scheidet sich Jod aus. Die erhaltene gelbe Auflösung scheidet nach einer hinlänglichen Abdampfung und Erkal tung durchsichtige Krystalle ($0 \infty 0,0$) von KCl ab.

b) *Einwirkung der Chloride M_2Cl_3 auf PbJ.*

Aus der Gruppe der Chloride M_2Cl_3 untersuchte ich die Einwirkung des Fe_2Cl_3 , Al_2Cl_3 und Cr_2Cl_3 auf Jodblei.

Eine Auflösung von Fe_2Cl_3 wirkt auf PbJ eben so, wie auf KJ. Beim Kochen scheidet sich Jod ab und man erhält Chlorblei und Eisenchlorür:



Wenn PbJ im Ueberschusse vorhanden ist, so erhält man nicht PbCl, sondern gelbe Nadeln PbJ_xCl_y ($x < \frac{1}{2}$ und $y > \frac{1}{2}$), ähnlich den Nadeln C.

Aluminiumchlorid und Chromchlorid (erhalten durch Auflösen der Oxydhydrate in Salzsäure) wirken auf PbJ eben so wie die Chlormetalle MCl, d. h. man erhält einen gelben Rückstand und die Auflösungen setzen beim Erkalten gelbe Nadeln ab.

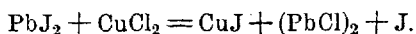
Die durch Einwirkung von Aluminiumchlorid erhaltenen feinen gelben Nadeln enthalten 50 p. C. Pb, sind also den Nadeln G ähnlich; vom Lichte zersetzte Nadeln enthielten 52,30 p. C. Pb. Beim Kochen mit Wasser zersetzen sich die erhaltenen gelben Nadeln sehr leicht und scheiden Jodblei ab. Die Auflösung, aus welcher sich die

*) Gmelin's Handb. d. Chemie, 5te Aufl., III. Bd. S. 139.

gelben Nadeln abgesetzt hatten, gab, nachdem sie bis zur Syrupsdicke abgedampft worden war, Krystalle von wasserhaltigem Aluminiumchlorid. Die Mutterlauge von diesen Krystallen hatte eine braune Farbe und enthielt viel Jod, welches sie bei der Behandlung mit Eisenchlorid auschied.

c) *Einwirkung der Chloride MCl_2 auf PbJ .*

Aus der Gruppe der Chloride MCl_2 untersuchte ich die Einwirkung des $SnCl_2$ und $PtCl_2$, so wie auch die hierhergehörigen $HgCl_2$ und $CuCl_2$ auf PbJ . Kupferchlorid wirkt auf PbJ eben so, wie auf KJ . Beim Kochen scheidet sich Jod ab und man erhält Chlorblei und Kupferjodür.



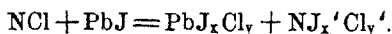
$SnCl_2$ wirkt auf PbJ eben so, wie die Chlormetalle MCl ; $HgCl_2$ giebt bei der Einwirkung auf PbJ — HgJ_2 und $PbCl$.

$PtCl_2$ giebt beim Kochen mit einem Ueberschusse von PbJ einen schwarzen Niederschlag und eine farblose Auflösung; die Auflösung setzt beim Erkalten gelbe Nadeln von PbJ_xCl_y , gleich denen von A ab. Der schwarze Niederschlag giebt beim Kochen mit Wasser PbJ an dasselbe ab; nach fortgesetzter Behandlung mit Wasser zeigt er sich unter der Loupe in der Gestalt eines gleichförmigen schwarzen Pulvers, welches, wie es scheint, eine Verbindung von PbJ mit PtJ_2 ist, denn beim Erhitzen mit Fe_2Cl_3 scheidet es Jod ab, giebt einen schwarzen Niederschlag von PtJ_2 und weisse Nadeln von Chlorblei.

Aus dem Vorhergehenden ergibt sich also, dass die Eigenschaft, Jod aus Jodverbindungen auszuscheiden, keine allgemeine Eigenschaft der Chloride ist, sondern nur speciell dem Eisenchloride und Kupferchloride angehört. Andere Chloride (M_2Cl_3 und MCl_2) wirken auf Jodblei eben so, wie die Chlorüre MCl . Wenn man aber für die Chloride die Bezeichnungsweise von Gerhardt und Laurent annimmt*) und alle drei Gruppen der Chlorverbindungen

*) Laurent, *Méthode de Chimie*, p. 122.

MCl , M_2Cl_3 , MCl_2 in eine vereinigt [MCl , $\overset{v}{MCl}$, $\bar{M}Cl$, worin $v = \frac{2}{3}$; $- = \frac{1}{2}$], deren Repräsentant HCl ist, so lässt sich die Einwirkung der Chlormetalle auf Jodblei im Allgemeinen durch folgende Gleichung ausdrücken:



worin $N = M$ oder $\overset{v}{M}$, oder \bar{M} ; und $x + x' = 1$; $y + y' = 1$.

LXIX.

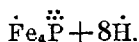
Ueber die Zusammensetzung des Vivianits von Kertsch und des Eisenlasurs.

Von

Heinrich Struve.

(*Bullet. de l'Acad. de St. Pétersbourg. t. XIV, No. 11.*)

Im Jahre 1840 führte der Doctor Segeth*) die Analyse des Vivianits von Kertsch aus, und berichtete über seine Resultate der hiesigen Akademie der Wissenschaften. Aus seinen Untersuchungen leitete er folgende Formel für den Vivianit ab:



In 100 Theilen verlangt diese:

	Berechnet.	Gefunden.
Eisenoxydul	50,18	48,79
Phosphorsäure	24,74	24,95
Wasser	25,08	26,26
	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>

Eine Wiederholung dieser Analyse machte sich wünschenswerth, zumal nachdem im Jahre 1845 Rammelsberg**) dargelegt hatte, dass im Vivianit neben Eisenoxydul immer auch Eisenoxyd vorkommt. Er belegte diese

*) Dies. Journ. 1840, Bd. XX, p. 256.

**) Poggend. Ann. 1845, Bd. XLVI, p. 410.