

Vermischte chemische Notizen; von J. Preufs.

1. Ueber die Reaction des Jodes auf Kaliameisencyanür.

Die erhitzte Lösung des Cyaneisenkaliums nimmt bis zu einem gewissen Momente Jod auf, wobei sie oliventfarben wird, übrigens aber keine Fällung oder Trübung erleidet. Die Menge des Jodes, welches die heisse Flüssigkeit aufzulösen vermag, ist sehr bedeutend; sie wird dabei völlig schwarzbraun, und stößt dann selbst völlig erkaltet, einen die Augen heftig reizenden Geruch aus, wobei sie ein braunrothes salzartiges Magma absetzt. Hat man aber diese Jodsupersaturation vermieden und nur so lange Jod eingetragen, bis die Lösung, wie angegeben, olivengrün geworden ist, so setzt sie, wenn sie hinreichend concentrirt war, nach dem Erkalten ein Salz, in Form eines krystallinischen Pulvers zu Boden. Die obenstehende bräunliche Flüssigkeit wird abgeseiht und das erhaltene Product auf vielfach gelegtem Fließpapier mit Ausschluss von Wärme, und wo möglich auch von Luft getrocknet. Man erhält sodann schichtenartig zusammen verwebte Massen, von schön goldgelber Farbe und seidenartigem Glanze. Wird das Salz, welches ohne Wasser nicht bestehen kann, erwärmt, so wird es braun und entwickelt Joddämpfe, wodurch es wieder in Kaliameisencyanür übergeht.

In der Glühhitze erhält man ganz dieselben Producte wie bei Kaliameisencyanür. Aus obigen Versuchen sieht man, daß sich Jod mit Cyaneisenkalium chemisch verbinden kann, allein es unterscheidet sich dabei sehr vom Verhalten des Chlors gegen die Lösung des eisenblausauren Kali's. Denn während in letzterem Falle $\frac{1}{4}$ des Kaliums abgeschieden und Chlorkalium erzeugt wird, worauf sich die Bildung des Gmelin'schen Salzes gründet, bildet Jod unter ähnlichen Umständen nicht

Jodkalium, und krystallisirtes Eisenkaliumcyanid, sondern beide Salze krystallisiren als eines. Folgende Formel wird den Prozeß bezeichnen: $4 \text{ K Cy}_2 + 2 \text{ Fe Cy}_2 + \text{J}_2 = (\text{KJ}_2 + 3 \text{ KCy}_2 + \text{Fe}_2 \text{ Cy}_6)$ welche letztere summarische Verbindung die Constitution unsres Salzes bezeichnet. Die Lösung dieses Trippelsalzes, des Jodkaliumcyanid-Eisencyanürs, bildet mit Quecksilberoxydsalzen doppelt Jodquecksilber, nach dem Berlinerblau. Die Reaction auf Eisenoxydul- und Oxydsalze ist wie die des Cyaneisenkaliums.

2. Kaliumeisencyanür und Quecksilberoxyd.

Trägt man Quecksilberoxyd in eine siedende Lösung des Kaliumeisencyanürs ein, so löst es sich unter gleichzeitiger Abscheidung von Eisenoxyd und zwar in ziemlich bedeutender Menge. Nach dem Erkalten des Filtrates setzt sich eine Menge eines krystallinischen Salzes ab, dessen Kryställchen stark glänzend, von rhombischer Gestalt und mattgelber Farbe sind. Es ist in Wasser sehr leicht löslich und diese Lösung wird durch Schwefelalkalien und Schwefelwasserstoff reichlich schwarz gefällt. Jodkalium schlägt daraus das Doppelsalz $2 \text{ K Cy}_2 + \text{HgJ}_2$ nieder. Eisenoxydulsalze bewirken eine hellblaue, Eisenoxydsalze eine tiefblaue Fällung. Hg O , $\text{N}_2 \text{ O}$, erzeugt einen Niederschlag in weissen durchsichtigen Flocken, Hg Cl_2 einen milchweissen, der aber bald gelblich wird. Zinnchlorür entwickelt aus der Lösung jenes Salzes einen heftigen Geruch nach Cyanwasserstoff, kann aber nicht zur Bestimmung des Hggehaltes dienen, da sich die Flüssigkeit dadurch breiartig verdickt. Beim Glühen entwickelt das Salz unter den gewöhnlichen Zersetzungsproducten des Kaliumeisencyanürs auch Quecksilberdämpfe. Befreit man das Salz durch Schwefelwasserstoff von seinem Quecksilbergehalte, und verdampft das Filtrat zur Krystallisation, so erhält man tafelförmige Krystalle von etwas gelblicher Farbe. Es scheint, daß diese viel Schwefel aus

dem Schwefelwasserstoff aufgenommen haben, denn sie entwickeln mit verdünnten Säuren denselben unter Aufbrausen.

Beim angeführten Verhalten des Jodes gegen Kaliumeisen-
cyanür sieht man, daß letzteres, obwohl schon selbst ein sehr
zusammengesetzter Körper, dennoch einen Salzzeuger in sich
aufnehmen kann. Der letztere Versuch aber beweist, daß
umgekehrt auch noch ein Metall, dessen Verbindung mit Cyan
in Wasser löslich ist, das Quecksilber, statt des Jodes beizu-
treten fähig ist.

Eine Controle über die Bildung des letzteren Trippel-
salzes läßt sich leicht dadurch anstellen, daß man in siedende
Cyaneisenkaliumauflösung HgJ_2 einträgt. Dieses verschwindet
bald, während dem die Flüssigkeit sich hellgrün trübt. Das Fil-
trat ist gelblich und setzt beim Erkalten herrliche langstrah-
lige Krystallgruppen ab. Man erhält darunter Krystalle von
der Größe eines Zolles und 3 — 4'' Breite; allein sie sind
dabei so dünne, daß sie nach dem Abgießen der Flüssigkeit
zu einem krystallinischen Gewebe zusammenfallen. Dieses
Salz ist Jodkaliumquecksilbercyanid. Bei fernerm Verdamp-
fen trübt sich die Flüssigkeit wieder unter Abscheidung ei-
nes hellgrünen Niederschlages, der sehr wahrscheinlich ein
basisches Eisencyanür, ist. 15 Gr. davon gaben nach dem
Verbrennen 8,33 Gr. etwas Cyankaliumhaltiges Eisenoxydul-
oxyd.

3. Die Reaction des Jodes auf salpetersaures Silberoxyd.

Wird trocknes Jod mit geschmolzenem salpetersaurem
Silber zusammengerieben, so entwickeln sich dichte weiße
Dämpfe von einem erstickenden Geruche und diese treten
noch stärker hervor, wenn man einen Ueberschuß von Jod
vermeidet. und dabei etwas erwärmt. Uebergießt man die
rückständige Masse mit destillirtem Wasser, so erhält man
einen flockigen Niederschlag, dessen Farbe der des gefällten

Schwefels sehr ähnlich ist. Setzt man dabei mehr Jod zu, als aufgenommen werden kann, und erhitzt bis das Liquidum eine gelbliche Farbe angenommen, so erhält man eine Flüssigkeit von stark saurer Reaction, und eckelhaft herbesaurem, an das Jod erinnernden Geschmack. Eintrocknet stellt sie eine nicht krystallinische, weisse, sehr hygroskopische, deshalb äusserst leicht zerfließbare Masse dar, die keine Spuren von Silberoxyd enthält. Der Niederschlag selbst wurde so lange erhitzt, bis alles überschüssige Jod verdampft war. Er war von der blasgelben, dem Jodsilber eigenen Farbe, unlöslich in Ammoniak; und wurde durch die Analyse als reines Silberjodid bestimmt. Das elementare Jod zersetzt also das salpetersaure Silberoxyd in der Art, daß sämtliche Salpetersäure ausgetrieben, der Sauerstoff des Oxydes aber mit einem Äquivalente Jod, Jodsäure, vielleicht Ueberjodsäure bildet; das reduzirte Silber tritt nun mit dem übrigen Jod als AgJ zusammen. Nach Magnus zerlegt sich bekanntlich überjodsaures Silberoxyd in Ueberjodsäure und eine basische Verbindung; bei Ueberschuß von Jod, wie in dem vorliegenden Fall, offenbar in Silberjodid und Ueberjodsäure.

4. Quecksilberoxydnätrat-Jodquecksilber.

Auffallend ist die Eigenschaft gewisser, vielleicht sehr vieler, salpetersaurer Salze, sich gegen Haloidsalze als Säuren zu verhalten. So kennt man eine Verbindung des salpeters. Natrons oder auch des salpeters. Kalis, mit Jodkalium, und eine von Wöhler entdeckte ähnliche des salpeters. Silbers mit Cyansilber. Ich glaube sicher zu seyn, daß diese Klasse von Salzen eine sehr zahlreiche ist, und will nur hier ein von mir beobachtetes, in seinen äußeren Eigenschaften sehr charakteristisches Salz näher erwähnen, es ist die Verbindung des salpeters. Quecksilberoxydes mit Quecksilberjodid. Man nimmt zur Darstellung dieses Salzes eine Quecksilberlösung von 1,35,

der man so viel freie Säure zugesetzt hat, daß sie beim Verdünnen mit Wasser nicht mehr gefällt wird. Man erhitzt die Flüssigkeit zum Sieden und setzt Jod bis zum Ueberschusse zu. Beim Erkalten erstarrt fast das ganze Volumen der Flüssigkeit zu prächtigen, ansehnlichen Krystallgruppen, die einen sehr reinen Silberglanz besitzen. Die Krystalle selbst bilden zugespitzte Nadeln und Blättchen, welche biegsam, überhaupt dem doppelschwefels. Chinin nicht unähnlich sind. Man kann das Salz auch kürzer dadurch bereiten, daß man Quecksilberjodid in erhitzte Quecksilberoxydnitratlösung einträgt, von der es in sehr großer Menge aufgenommen wird. Man erhält nach dem Erkalten ebenfalls das angeführte Doppelsalz, welches, nachdem die Mutterlauge entfernt, auf Fliesspapier getrocknet wird. Durch Wasser wird das Salz sogleich zersetzt, und zwar so vollkommen, daß alles Jodid ausgeschieden, das salpetersaure Oxyd aber in Lösung erhalten wird. Die quantitative Bestimmung des Salzes ist deshalb einfach, nur muß man das zur Trennung bestimmte Wasser vorher etwas salpetersauer machen. Kaustische Laugen, sowie Aetzammoniak wirken zersetzend, so daß $(2 \text{ KJ}_2 + \text{HgJ}_2)$ und HgO gebildet werden. In einer Glasröhre erhitzt schmilzt das Salz, stößt dicke rothe Dämpfe von Salpetersäure aus, gibt sublimirtes HgJ_2 , und als Rückstand HgO . Will man Quecksilberiodid von einer ausgezeichneten Krystallisation haben, so möchte ich eine vortheilhafte Darstellungsmethode vorschlagen. Die völlig oxydirte Lösung des Quecksilbers in Salpetersäure, wird auf ein spec. Gew. von 1,165 gebracht, erhitzt, und in die kochende Flüssigkeit etwas mehr als sich lösen kann, Jod eingetragen. Das verdunstete Wasser wird von Zeit zu Zeit ersetzt, dann läßt man die heisse, wasserhelle Flüssigkeit erkalten. Bei abnehmender Temperatur schießt das Jodid allmählig in breiten Blättern von einer prachtvollen heilfeurigen Farbe an, so daß zuletzt das ganze Volum der Flüssigkeit

krystallinisch erstarrt. Man übergießt es mit salpeters. Wasser, digerirt eine kurze Zeit, wäscht ab, und trocknet.

30 Gr. Quecksilberoxydnitrat-Jodquecksilber gaben bei der Analyse 19,2 HgJ₂ und aus der salpeters. Flüssigkeit durch Behandeln mit Schwefelwasserstoff 9,10 HgS. Hieraus berechnet würde die Formel für das Salz 2 HgJ₂ + 2 HgO, N₂ O₅ + 2 H₂O seyn, und es gehörte also in die Kategorie der basischen.

Noch in Bezug auf mehrere andere Jod-Verbindungen habe ich das Verhalten des salpeters. Quecksilberoxydes geprüft. Da diese Doppelverbindungen alle durch Wasser zersetzt werden, so gelingen die Versuche nur bei Anwendungen einer ziemlich conc. Lösung des Nitrates, z. B. vom Gewichte von 1,35. Silberjodid löst sich reichlich in heißer Quecksilberoxydnitratlösung. Die Lösung erstarrt beim Erkalten zu einem Krystallmagma, gerade wie salzsaures Morphin, in pilzähnlichen concentrischen sehr feinen Nadeln. Die Zusammensetzung dieses Salzes wurde ebenfalls ausgemittelt durch Fällen mit Wasser, und Bestimmen des Quecksilbers mit Zinnchlorür. Die Formel ist 2 AgJ₂ + 2 HgO, N₂ O₅ + H₂O.

Jodkalium löst sich ebenfalls in siedender salpetersaurer Quecksilberoxydlösung zu einer wasserhellen Flüssigkeit, und es schießt nach dem Erkalten in feinen plattgedrückten, und abgestumpften farblosen Nadeln ein durch Wasser sehr leicht zersetzbares Salz, 2 KJ₂ + 2 HgO, N₂ O₅, an, das beim Erhitzen außer Quecksilberjodid, die Zersetzungsproducte des Salpeters gibt. Umgekehrt aber, nimmt eine Salpeterlösung beim Kochen durchaus nichts von Quecksilberjodid auf. — Auch gelbes Jodblei geht mit dem salpeters. Quecksilberoxyd eine Verbindung ein, die jedoch nicht krystallisirbar ist, sondern beim Verdunsten ein weißes Pulver gibt, welches durch Wasser nicht zersetzt, sondern größtentheils von ihm aufgenommen wird.

Sehr wahrscheinlich ist es, daß zu den Haloid-Sauerstoffsalzen des Jodes, die übrigen Halogenia, Analoga abgeben, wofür schon die Wöhler'sche Combination des Cyansilbersalpeters spricht. Merkwürdig ist, daß nicht bloß Salze eines und desselben Metalles sich unter einander verbinden, sondern daß auch, wie ich gezeigt habe, heterogene Salze, z. B. das salpetersaure Quecksilberoxyd mit Jodsilber, mit einander charakteristische Verbindungen eingehen. Diese Eigenschaft kommt auch dem salpetersauren Silberoxyde zu, denn es nimmt zu einer krystallisirbaren Verbindung Jodsilber auf.

Diese eigne Klasse von Salzen scheint also eine sehr ausgezeichnete und interessante zu seyn, die gewiß Aufmerksamkeit verdient, und ich habe mir deshalb vorgenommen bei mehr Muse diese Gegenstände weiter zu verfolgen.

5. Ueber die Zersetzbarkeit des Eisenjodürs.

Bekanntlich hat es große Schwierigkeiten, das Jodür des Eisens so darzustellen, daß es in seinen physischen Eigenschaften Aehnlichkeit mit dem Chlorür hätte, und man sollte die Darstellungsart des trocknen Jodürs schon deswegen für wenig schwer halten, da die Lösungen beider genannten Salze sich so sehr ähnlich sind. Wird die Lösung des Eisenjodürs, gleichviel ob in blanken eisernen oder porzellanenen Gefäßen, bis zu einem gewissen Grad verdampft, so schwärzt sie sich, unter Ausstoßung stechender Joddämpfe. Verdampft man bei gelinder Wärme, unter bisweiligem Zusatz von etwas Jod, so lange bis ein Probetropfen erstarrt, so erhält man nach dem Erkalten eine grauschwarze Masse von strahlig krystallinischem Gefüge, die zerrieben ein blaugraues Pulver darstellt. Ein so bereitetes Salz war es, an dem ich 4 Monate nach seiner Bereitung eine eigenthümliche Zersetzung wahrnahm. Das Salz löste sich in dem Zustande, in dem es in ein gut verschließbares Glas gegeben wurde, sehr leicht in Wasser, ohne

alles freie Ausscheiden von Jod oder Eisenoxyd.*) Das Aufbewahrungsgefäßchen enthielt etwa $1\frac{1}{2}$ Unzen, und stand mehrere Monate unberührt an einem Orte, dessen Temperatur eher niedriger als höher wie die gewöhnliche war.

Ich staunte daher, als ich bemerkte, daß nach dieser Zeit der Inhalt des Glases eine intensiv schwarze Farbe angenommen hatte, und daß dessen Oberfläche mit sehr ansehnlichen breiten Krystallblättern von Jod reichlich bedeckt war; auch der ganze Inhalt der Flasche war mit kleinen Jodkryställchen durchweht. Darauf gegossenes Wasser färbte sich schwarzbraun, dunstete stark Jod aus, und ließ auf Zusatz von Aetzlauge etwas Eisenoxyd in Flecken fallen. Aehnlich wirkte Alkohol und Aetherweingeist; nur daß in den Lösungen dieser mehr Eisengehalt wie in der wässrigen zu seyn schien. Zusatz von Aetzlauge schlug aus den geistigen Flüssigkeiten, indem diese gleichzeitig entfärbt wurden, Eisenoxyd nieder; kurze Zeit darauf aber bildeten sich eine Menge breiter, gelber, starkglänzender Krystalltäfelchen, deren nähere Natur ich jedoch noch nicht untersucht habe; den penetranten Geruch des Jodoforms besaß das Salz durchaus nicht.

Bei gelindem Erhitzen des in Rade stehenden Eisenjodürs, entwich alles Jod, der Rückstand war reines Eisenoxyd ohne alle Spuren von Oxydul. Die vor sich gegangene Zersetzung des Salzes rührte jedenfalls von dem noch vorhandenen Wassergehalte her, der aber geringer war, als es die Constitution erfordert hätte. Der Wasserstoff bildete etwas Jodwasserstoffsäure, die sich beim Lösen in Wasser mit vielem Jod verbindet, dabei etwas Eisenoxyd mit aufnimmt. Sämmtliches Eisen wurde dagegen vollkommen oxydirt, und es ist nicht unwahrscheinlich, daß zugleich etwas basisch jodsaures Eisenoxyd gebildet wurde.

*) Auch fällten Alkalien bloß weißes Oxydhydrat.