

sie wird mit den sauren Dämpfen fortgerissen. Der Rückstand von Anhydrid bildet sehr schöne, seideglänzende, verfilzte, weisse Nadeln, die nur ein wenig ins Grüne spielen. Durch Sublimation befreie ich endlich dieses Anhydrid von den fremden Stoffen und führe diese Operation in einem auf den Verbrennungssofen gelegten Rohre von schwer schmelzbaren Glase aus, indem ich, nachdem dasselbe in der Mitte zusammengezogen und mit einem Asbestpropf abgetheilt worden ist, das Anhydrid in die eine Abtheilung hineinbringe und einen mässig schnellen, mit Schwefelsäure und Baumwolle gereinigten Luftstrom mittelst eines Aspirators durch das Rohr sauge. Das ganze Rohr wird erst gelinde erhitzt, um noch zurückgehaltene Salpetersäure auszutreiben, dann stärker, aber nur die Abtheilung, in der das Anhydrid sich befindet. Die Dämpfe des reinen Anhydrids werden so mit dem Luftstrom in die zweite Abtheilung des Rohrs fortgeführt und condensiren sich dort in sehr schönen, langen, weissen Krystallen, oder, wenn die Quantität grösser ist, in harten, dicken Krystallkrusten.

Möglicherweise ist das so gewonnene Produkt noch mit sehr kleinen Quantitäten Quecksilberselenit verunreinigt, welches man schon bei seiner Lösung in Wasser bemerken kann, denn, wenn dies der Fall ist, erhält man einen weissen, unlöslichen Rückstand dieses Salzes, weil es kaum von seleniger Säure angegriffen wird. Um das Quecksilber zu entfernen, sättigt man die Lösung des Anhydrids mit Natriumcarbonat [1 Th. SeO_2 mit 1 Th. Na_2CO_3], trocknet das Natriumselenit ein und glüht endlich zur Verflüchtigung des Quecksilbers. Aus dem Rückstand schlägt Schweflige- und Chlorwasserstoffsäure chemisch reines Selen nieder.

Upsala, Universitätslaboratorium 7. December 1874.

I.

491. Friedrich Gramp: Ueber Affinitätsverhältnisse der Halogenmetallverbindungen.

(Aus dem Laboratorium der kgl. Industrieschule zu Nürnberg.)

(Eingegangen am 7. December; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

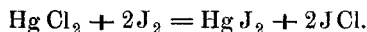
Lange Zeit war man allgemein der Ansicht, das Chlor könne aus allen Brom- und Jodmetallverbindungen Brom und Jod, das Brom aus allen Jodmetallverbindungen das Jod freimachen, während in den sauerstoffhaltigen Säuren der Halogene die Affinitätsverhältnisse umgekehrt seien. Nach den Untersuchungen von Kaemmerer über die Affinitätsverhältnisse der drei Halogene in Oxyssäuresalzen ¹⁾ schien es

¹⁾ Poggendorff's Annalen 138, 390.

nicht uninteressant, die allgemein geltende, aber durchaus nicht experimentell festgestellte Ansicht einer faktischen Prüfung zu unterwerfen. Zu diesem Zwecke habe ich eine Versuchsreihe begonnen, deren seitherige Ergebnisse ich kurz mitzutheilen mich veranlasst sehe, da kürzlich Potilizin ebenfalls Versuche in dieser Richtung¹⁾ publicirt hat.

Zunächst unterwarf ich drei Mercurverbindungen des Quecksilbers der Einwirkung der drei Halogene.

Quecksilberchlorid wurde durch 6stündiges Erhitzen mit Jod und Wasser im zugeschmolzenen Rohre auf 250° zum grossen Theile zersetzt; die Röhre war nach dem Erkalten mit langen, rothen Nadeln von Quecksilberjodid erfüllt, und in der Lösung Chlorjod nachweisbar. Da diese Reaction durch Jodwasserstoffsäure, aus etwa dem Jod und Quecksilberchlorid beigemengter organischer Substanz oder Wasszersetzung entstanden, verursacht sein konnte, wurde völlig reines und trocknes Jod durch Erhitzen von geschmolzenem Jodkalium mit geschmolzenem Kaliumbichromat dargestellt, durch Umkrystallisiren gereinigtes Quecksilberchlorid durch Sublimation im Chlorstrome von etwa vorhandenen fremden Beimengungen befreit, und die beiden so gereinigten Materialien im Verhältniss von 1 Mol. Jod zu 1 Mol. Quecksilberchlorid wiederholt im Rohre auf 250° erhitzt. Nach 6 Stunden war auch in diesem Falle eine partielle Zersetzung eingetreten; die schönsten, rothen Quecksilberjodidkrystalle erfüllten die Röhre, und es konnte von diesen durch vorsichtiges Erhitzen sehr leicht das vorhandene flüssige Chlorjod abdestillirt werden. Unzweifelhaft erfolgt die Zersetzung im Sinne der Formelgleichung:



Als Quecksilberchlorid mit unter ähnlichen Cautelen dargestelltem, reinem Brom im zugeschmolzenen Rohre während 6 Stunden auf 250° erhitzt wurde, trat ebenfalls eine partielle Zersetzung ein. Nach dem Verdampfen des Broms auf dem Wasserbade konnten in dem Rückstande beträchtliche Mengen Quecksilberbromids nachgewiesen werden.

Quecksilberbromid wurde dagegen durch Erhitzen mit Jod allein, und mit Jod und Wasser auf 250° nicht verändert.

Es schien nach diesen überraschenden Ergebnissen nicht überflüssig, auch die Einwirkung der drei Halogenwasserstoffsäuren auf die drei Quecksilberhalogenide zu studiren. Meine Versuche ergaben, dass Quecksilberchlorid und Quecksilberbromid von rauchender Jodwasserstoffsäure sofort bei gewöhnlicher Temperatur völlig in das Jodid verwandelt werden, während Quecksilberjodid von rauchender Chlor- und Bromwasserstoffsäure auch beim lang anhaltenden Kochen

¹⁾ Diese Berichte VII, 733.

und Abdestilliren dieser Säuren nicht die mindeste Zersetzung erleidet.

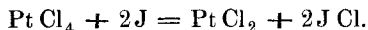
Quecksilberchlorür wird von rauchender Jodwasserstoffsäure zuerst in das rothe Jodid verwandelt, dieses aber durch überschüssige Säure erst wieder zu grünem Jodür reducirt.

Ganz verschieden verhalten sich die Halogenverbindungen anderer Metalle. So wird Bariumjodid von rauchender Chlorwasserstoffsäure leicht und vollständig zersetzt. Führt man die Reaction in einem Destillirapparate aus, so lässt sich nach dem Eindampfen zur Trockne keine Spur von Jod mehr in dem Rückstande nachweisen, und das Destillat besteht aus rauchender Jodwasserstoffsäure. Ich hoffe durch diese oder eine analoge Reaction, Einwirkung von rauchender Chlorwasserstoffsäure auf ein leicht darstellbares Metalljodid, zu einer sehr bequemen Darstellungsweise von rauchender Jodwasserstoffsäure ohne Anwendung von Phosphor zu gelangen, und habe zu diesem Zwecke besonders das Zinkjodid, das durch directe Einwirkung von Zink, Jod und Wasser leicht erhalten werden kann, im Auge.

Sehr bemerkenswerth ist das Verhalten der freien Halogene zu den Lösungen der edlen Metalle; auf Gold- und Platinchlorid, sowie Palladiumchlorürlösungen wirkt Jod nach längerer Zeit schon bei gewöhnlicher Temperatur ein. In Palladiumlösung entsteht das bekannte schwarze Palladiumjodür; in Goldlösung bilden sich grosse gelbe Krystallblätter von Goldjodür:



Platinchlorid wird einfach zu gelben schwerlöslichen Krystallen von Platinchlorür reducirt.



Werden Arsentrichlorid und Jod trocken im Rohre auf 100° erhitzt, so scheiden sich in der Kälte sehr schöne rothe Krystalle aus, die Chlor und Jod enthalten, und in die Reihe der Arsensäure gehören, da sie nach dem Reinigen bei der Zersetzung mit Silbernitrat rothbraunes Silberarseniat bilden. Sie sind wahrscheinlich eine Verbindung von Arsentrichlorid mit Chlorjod.

Antimonpentachlorid wird durch Erhitzen mit Jod auf 100° im geschlossenen Rohre zersetzt, und es scheiden sich beim Erkalten schwarze Krystalle aus, die neben Antimon Chlor und Jod enthalten.

Es geht schon aus diesen fragmentarischen Versuchen hervor, dass die bisherige Annahme über die Affinitätsgrösse des Chlors, Broms und Jods in binären Verbindungen eine völlig falsche und keine absolute, sondern vielmehr nur eine relative und von dem mit einem Halogene verbundenen Körper abhängige ist.