

36. Ed. Meusel: Zur Kenntniss der Jodide.

(Eingegangen am 10. Februar, verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

1. Ueber Kupferjodür. In der Sammlung des Hrn. Prof. Poleck fand ich eine farblose Jodwasserstoffsäure, in die zur Entfernung sich etwa ausscheidenden Jods dünne Kupferstreifen gegeben waren. Kleine Pünktchen sassen auf letzteren und bei genauer Betrachtung erkannte ich wohl ausgebildete Tetraeder.

Unter den gegebenen Verhältnissen lag es nahe, die kleinen Krystalle als ein mit Kupferchlorür isomorphes Kupferjodür aufzufassen, womit auch die qualitativen Reactionen stimmten.

In seinem Verhalten zu Kupfer weicht Jod mehr von Chlor ab als in anderen Fällen, es war mir daher interessant, die Bildung dieser isomorphen Krystalle näher kennen zu lernen.

Zu dem Zweck gab ich einen Kupferdraht in reine Jodwasserwasserstoffsäure; so lange dieselbe farblos blieb, war kaum die leiseste Spur einer Einwirkung auf Kupfer wahrnehmbar, aber fast gleichzeitig mit der Ausscheidung von Jod fiel pulverförmiges Kupferjodür und die Reaction, einmal eingeleitet, schritt rasch vorwärts.

Es war also gerathen, die Ausscheidung des Jods zu verlangsamen, was leicht durch Spuren von Schwefelwasserstoff bewirkt werden kann. (Auch in der vorgefundenen Jodwasserstoffsäure gab sich noch Anwesenheit von Schwefelwasserstoff in geringer Menge zu erkennen.)

Grössere und besser ausgebildete Tetraeder, bisweilen mit Combinationsflächen, lieferte die Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Kupfersulfür. Als solches diente ein Stück des schwach kupferoxydhaltigen Kupferglanzes von Sangerhausen, das ich der Güte des Hrn. Prof. Websky verdanke.

Die Krystalle sind schwach grünlichgelb und dunkeln am Licht

2. Ich nehme Gelegenheit, hier noch einige Thatsachen über die Farbenwandlung der Jodide anzuschliessen.

Bemüht Doppeljodide darzustellen, über die ich demnächst berichten werde, fällte ich Quecksilberjodidjodkalium mit salpetersaurem Silber. Ich erhielt einen gelben Niederschlag, der unter Wasser schwach erwärmt intensiv roth wurde und abgekühlt ebenso rasch seine frühere Farbe wieder annahm. Für eine so geringe Temperaturdifferenz liegt bis jetzt kein Beispiel der Farbenwandlung vor, namentlich keines, was so rasch zurückkehrt, wenn die Wärmequelle entfernt wird.

Ich untersuchte eine Reihe von Fluoriden, Chloriden, Bromiden und Jodiden in Gegenwart von Quecksilberjodid und fand zusammen mit Mr. Williams, dass keine dieser Mischungen so rasche und intensive Farbenwandlung zeigt als das eben erwähnte Quecksilberjodid mit Silberjodid oder Quecksilberjodid mit Kupferjodür. Letzteres wird erhalten auf Zusatz von Kupfersulfat und schwefliger Säure zu einer warmen Lösung von Quecksilberjodidjodkalium. Der Niederschlag ist bei 40° roth, bei 70° schwarz.

Da das Quecksilberjodid erst einige 20° über dem Siedepunkt des Wassers in die gelbe Modification übergeht und Kupferjodür wie Silberjodid unter Wasser erbitzt, ihre Farbe kaum ändern, so schien mir die rasche Farbenwandlung auf die Existenz von wirklichen Verbindungen zu deuten.

Ich fand jedoch, dass alle Jodide eben so homogen gefällt werden, auch da wo keine Verbindung vorliegen kann; und dass die beschriebenen Körper mit denselben Eigenschaften durch mechanisches Mischen der unlöslichen Jodide unter Wasser erhalten werden können und endlich, dass durch Wasser eine theilweise Entmischung bei dem Quecksilberjodid mit Silberjodid vorgenommen werden kann.

Wie die Farbenwandlung des Silberjodids bei höherer Temperatur ohne chemische Zersetzung stattfindet, denn weder die Zusammensetzung noch das Molecül des Jodsilbers ändert sich durch Erhitzen, so muss auch diese Farbenwandlung ohne Zuhülfenahme einer chemischen Reaction erklärt werden.

Das Silberjodid hat bei steigender Temperatur unbedingt ein geringeres Absorptionsvermögen für rothe Strahlen als bei gewöhnlicher, denn es reflectirt selbst röhliches Licht, wenn nahe an 100° oder darüber erbitzt; wird also dem Gemische die Absorptionskraft für rothe Strahlen durch Erwärmen entzogen, so tritt die Reflection des Quecksilberjodids in Kraft.

Zu gleicher Zeit muss daran erinnert werden, dass sich Quecksilberjodid sehr bedeutend beim Erwärmen ausdehnt, während Jodsilber sich zusammenzieht.

Die Erscheinung, welche Quecksilberjodid und Kupferjodür zusammengeben, kann schon durch Zusatz ganz kleiner Mengen von Quecksilberjodid zu Kupferjodür hervorgerufen werden. Also liegt auch hier keine Verbindung vor, sondern einfach verschiedene Absorption des Lichtes bei verschiedener Temperatur durch Kupferjodür.

Ich darf nicht unerwähnt lassen, dass ich auch für Quecksilberjodid bei 70° andere Reflection des Lichtes bemerkte als bei 20°. Es wird merklich dunkler.

Die grosse Empfindlichkeit beider oben beschriebenen Körper macht sie willkommen für den Nachweis der Wärme.

3. Ueber quantitative Bestimmung unlöslicher Jodide.

Eine der schwierigsten Aufgaben der analytischen Chemie bietet die quantitative Zerlegung der unlöslichen Jodide. Rose *) bemühte sich um das Quecksilberjodid, indem es ihm und Olshausen gelang das Quecksilber quantitativ daraus abzuscheiden. Jod und Quecksilber in demselben Material zu bestimmen oder ein Gemisch aller unlöslichen Jodide auf einfache, präzise Weise zu analysiren, blieb bisher ein analytisches Problem. Durch meine Arbeiten über Substitution und Anlagerung von Jodiden musste ich mich mit dem Gegenstand aufs Ausführlichste beschäftigen, um Verbindungen zu studiren, die ich in meiner nächsten Mittheilung zu behandeln gedenke. Die Methode, die ich gegenwärtig nach allen Versuchen darüber, am besten finde, sei kurz mitgetheilt; sie gründet sich auf die Löslichkeit des Quecksilber-Blei- und Silberjodids wie des Kupferjodürs in unterschwefligsaurem Natron. Es geht die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur leicht von Statten (nur Jodsilber bedarf viel des concentrirten Lösungsmittels) und Schwefelammonium schlägt quantitativ die vier oben genannten Metalle hieraus nieder, während alles Jod in Lösung bleibt.

Ich verdampfe nun erst unter Zusatz von Ammoniak um Schwefel als Schwefelammonium auszutreiben, hierauf setze ich Natronlauge zu, und erhitze den festen Rückstand zur Zerstörung des tetrathion-sauren Salzes in einer Platinschale.

Durch wenig Wasser aufgenommen, bisweilen fast neutralisirt, reducirt die Masse schnell Eisenchlorid und mit einem starken Ueberschuss von letzterem kann nach kurzem Stehen quantitativ das Jod ausgetrieben werden. Man titirt nun einfach das in Jodkalium gelöste Jod.

Gestatten Sie mir den Zusatz der Belegzahlen.

HgJ². 1.0402 Gr. gaben 0.5322 Hg S = 44.1 $\frac{0}{100}$ Hg.

1.2228 Gr. „ 0.625 Hg S = 44.06 $\frac{0}{100}$ Hg.

Berechnet 44.12 $\frac{0}{100}$ Hg. Eine kleine Spur Schwefelquecksilber bleibt in dem Schwefelammonium gelöst; sie scheidet sich beim Erhitzen und Eindampfen ab. Ich halte sie für unwägbar.

Ag²J². 0.914 Gr. gaben 0.484 Ag²S = 46.1 $\frac{0}{100}$
berechnet 45.97 $\frac{0}{100}$.

PbJ² 1.5476 Gr. gaben 0.639 PbS = 44.70 $\frac{0}{100}$
berechnet 44.93 $\frac{0}{100}$.

Cu²J² 0.7263 Gr. gaben 0.3001 Cu²S = 32.99 $\frac{0}{100}$
berechnet 33.3 $\frac{0}{100}$.

Beleg der Jodbestimmung.

0.6179 Gr. HgJ² bedurften nach quantitativer Abscheidung des Quecksilbers und in oben angegebener Weise weiter behandelt 27.2 CC

*) Zeitschrift für analyt. Chemie, Jahr. 63.

Normallösung von unterschwefligsaurem Natron. Es entspricht dies 55.9 $\frac{1}{2}$ Jod, berechnet wurden 55.88 $\frac{1}{2}$.

Breslau, Laboratorium des pharmaceutischen Instituts.

37. C. Clemm: Ueber die der Pikrinsäure und dem Dinitrophenol entsprechenden Haloidverbindungen und einige Derivate derselben.

(Eingegangen am 18. Februar.)

Veranlasst durch die in No. 2 dieser Berichte, welche mir soeben zu Gesicht kommt, in der Correspondenz aus Petersburg enthaltene Angabe über eine die Chloride der Pikrinsäure und des Dinitrophenols behandelnde Arbeit der Herren Engelhardt und Latschinow, beeile ich mich der Gesellschaft die Resultate vorzulegen, welche ich bei einer Arbeit über den obengenannten Gegenstand bis jetzt gewonnen habe. Eine vorläufige Notiz darüber im Journal für practische Chemie ist eben unter der Presse und eine ausführlichere Abhandlung wird binnen Kurzem in der genannten Zeitschrift nachfolgen.

Das Chlortriinitrobenzol erhält man durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Pikrinsäure leicht rein, obgleich selbst bei längerem Erhitzen mit einem beträchtlichem Ueberschusse an fünffach Chlorphosphor stets nur ein Theil der Pikrinsäure zersetzt wird. Einen Theil des unveränderten Trinitrophenols entzieht man dem Reactionsprodukte zweckmässig mit Wasser, wodurch gleichzeitig die demselben noch beigemischten Chlorverbindungen des Phosphors zersetzt werden; der Rest desselben bleibt beim Umkrystallisiren des rohen Chlortriinitrobenzols aus Alkohol in den Mutterlaugen. Das reine Chlortriinitrobenzol krystallisirt in gelblich weissen, anfangs glasglänzenden, grossen flachen lancettförmig zugespitzten Nadeln, welche beim Liegen an der Luft matt werden und Fettglanz annehmen und bei 83° schmelzen. Mit Wasser und ebenso mit einer verdünnten Lösung von salpetersaurem Silberoxyd zersetzt es sich selbst bei längerem Kochen unter gewöhnlichem Drucke nicht, was ich hervorhebe gegenüber der in die meisten Lebrbücher übergegangenen Behauptung von Pisani (Ann. Chem. Pharm. 92,326), welcher den Körper gar nicht rein in Händen gehabt zu haben scheint, sowie gegenüber der Angabe von Engelhardt und Latschinow. Durch siedende Sodalösung wird das Chlortriinitrobenzol dagegen allmählig in Pikrinsäure und Salzsäure zersetzt. Mit bemerkenswerther Leichtigkeit wirkt es auf Ammoniak und Anilin ein und liefert so bei 179° bis 181° schmelzendes Trinitranilin in langen, gerieften, orange gelben Nadeln mit violetter Reflex, welche durch Aneinanderreihung von parallel der Basis mit einander verwachsenen schiefen Pyramiden gebildet sind und bei 175° schmelzendes Trinitrodiphenylamin in prächtigen, grossen, funkelnden, im reflectirten Lichte scharlachrothen, im durchfallenden