

2 Isodulcitmoleküle kommen, und die grössere Zahl derselben dann dem Glykosid eine grössere Löslichkeit als die kleinere verleihen muss.

Berlin, Org. Laborat. d. Kgl. techn. Hochschule.

291. H. Köhler: Ueber Quecksilberchlorojodid.

[Aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnikums zu Delft.]

(Eingegangen am 12. Juni.)

Das Quecksilberchlorojodid, HgClJ oder $\text{HgCl}_2 \cdot \text{HgJ}_2$, ist schon mehrfach Gegenstand der Untersuchung gewesen, ohne dass bis heute seine Existenz zweifellos festgestellt worden war. Es schien mir um so wünschenswerther, diesen Gegenstand aufzunehmen, als dadurch ein weiterer Beweis geliefert werden konnte für die Richtigkeit der Annahme, dass zwischen den Verbindungen des zweiwertigen Quecksilbers mit den Halogenen Beziehungen der Isomorphie statt haben, für welche der experimentelle Beweis bislang nur theilweise erbracht war.

Die ersten Angaben über Verbindungen des Quecksilberchlorids mit Quecksilberjodid machen Liebig¹⁾ und Boullay²⁾. Ersterer erhielt durch Sättigen einer zum Sieden erhitzten Lösung von Quecksilberchlorid mit Quecksilberjodid beim Erkalten weisse, farrenkrautförmige Krystalle, von der Zusammensetzung $2\text{HgCl}_2 + \text{HgJ}_2$. Nach Boullay indess giebt die mit Quecksilberjodid in der Siedhitze völlig gesättigte Sublimatlösung beim Erkalten ein gelbes Pulver, von der Zusammensetzung $\text{HgCl}_2 + \text{HgJ}_2$, welches sich bald unter Abscheidung von Quecksilberjodid roth färbt. Larrocque³⁾ erhielt gelegentlich eine ähnliche Verbindung, welche in theils rothen, theils gelben, indessen bald roth werdenden Nadeln sublimirt. Durch Kochen von Calomel mit überschüssigem Jod und viel Wasser gelang es Selmi⁴⁾ eine durch Chlorjod gefärbte Flüssigkeit zu erhalten, welche beim Erkalten kleine, gelbe, in einigen Tagen roth werdende Krystalle absetzte. Dieselben erhalten nach Riegel⁵⁾ 46 pCt. HgJ_2 und 54 pCt. HgCl_2 , was sehr annähernd auf die Formel $\text{HgJ}_2 + 2\text{HgCl}_2$ stimmen würde. Zuletzt giebt Oppenheim⁶⁾ an, dass es ihm nicht gelungen sei, durch Krystallisirenlassen einer Lösung von 1 Mol. Quecksilber-

1) Schweiger, Journ. XLIX, 252.

2) Ann. Chim. Phys. XXXIV, 340

3) N. J. Pharm. IV, 15.

4) L'Institut. 1844, No. 523.

5) Jahrb. f. prakt. Pharm. XI, 396.

6) Diese Berichte II, 571.

jodid und 1 Mol. Sublimat in Aceton oder Aether, ein Quecksilberchlorojodid darzustellen

Bei den nachfolgenden Untersuchungen hat mich Hr. Stud. Hellebrekers mit Ausdauer und regem Interesse unterstützt. Ich sage ihm dafür an dieser Stelle meinen besten Dank. Da Boullay angiebt, eine Verbindung von der Zusammensetzung $\text{HgJ}_2 + \text{HgCl}_2$ erhalten zu haben, so wiederholten wir zunächst dessen Versuch, und zwar in der Weise, dass wir eine beliebige Menge Quecksilberjodid mit einem Ueberschuss von Sublimatlösung während etwa 12 Stunden am Rückflusskühler zum lebhaften Sieden erhitzen. Die Temperatur der Flüssigkeit muss dabei mindestens 150° betragen haben, denn das noch ungelöste Quecksilberjodid hatte bereits eine rein gelbe Farbe angenommen. Es löste sich übrigens nur zum weitaus geringsten Theil, während der ungelöste Theil krystallinische Structur annahm, sonst aber völlig unverändert blieb. Die heissfiltrirte Lösung schied beim Erkalten entsprechend der Angabe von Boullay ein gelbes Pulver aus, das alsbald roth wurde. Unter dem Mikroskop erwies sich dieses rothe Produkt als völlig homogene Krystallmasse, und bei der Analyse lieferte es Zahlen, die mit der Formel HgClJ in guter Uebereinstimmung standen. Wir können somit Boullay's Beobachtung über die Zusammensetzung seines Produkts bestätigen. Dagegen gelang es uns auf diese Weise nicht, die von Liebig beschriebenen farrenkrautartigen Krystalle zu erhalten.

Das Quecksilberchlorojodid lässt sich nach der Methode von Boullay nur in kaum nennenswerthen Mengen erhalten. Wir versuchten deshalb durch Auflösen von gleichen Molecülen Quecksilberchlorid und Sublimat in Alkohol oder Aether das Ziel zu erreichen, jedoch ohne Erfolg. Neben gelben Krystallen von Chlorojodid erhielten wir bei der freiwilligen Verdunstung stets noch rothe von Jodid, und weisse von Chlorid, deren Trennung auf keine Weise gelang.

Bei Anwendung von Druck und höherer Temperatur erreichten wir indessen unsern Zweck vollständig. Wir verfahren dabei nach folgenden zwei Methoden:

I. 4.5 g (1 Mol.) Quecksilberjodid wurden mit 2.7 g (1 Mol.) Quecksilberchlorid und etwas Wasser in einem Einschmelzrohr während einer Zeitdauer von etwa 4—5 Stunden auf $140\text{--}160^\circ$ erhitzt. Das Quecksilberchlorid löst sich alsbald vollständig, und diese Lösung wirkt auf das Jodid bei dem hohen Druck viel leichter ein. Da das Quecksilberchlorojodid in Wasser nur sehr schwer löslich ist, so scheidet es sich alsbald nach seiner Bildung in blättrigen Krystallen, oder, wenn die Temperatur über 150° beträgt, als gelbe geschmolzene Masse aus. Man kann diese Bildung sehr schön verfolgen, wenn man das Rohr von Zeit zu Zeit aus dem heissen Ofen hervorzieht. Neben

unverändertem, gelbgefärbten Quecksilberjodid sieht man dann noch citronengelbe Krystallblätter oder eine goldgelbe, schwere Flüssigkeit von Quecksilberchlorojodid. Findet sich im Rohr kein unverändertes Quecksilberjodid mehr, was nach etwa 5 Stunden der Fall sein wird, so lässt man den Ofen erkalten, und findet alsdann in den Röhren eine prachtvoll citronengelbe, grossblättrige Krystallmasse, die nach Verlauf von etwa 12 Stunden vollständig roth wird.

II. Nach der Notiz von Selmi ¹⁾ über die Einwirkung von Jod auf Calomel, lag es nahe, diese Reaction ebenfalls unter Druck und bei höherer Temperatur auszuführen. Der Versuch entsprach vollständig den Erwartungen. 4.5 g (1 Mol.) Calomel wurden im Einschmelzrohr mit 2.5 g (1 Mol.) Jod und etwas Wasser, während derselben Zeit der nämlichen Temperatur, wie beim vorigen Versuch angegeben, unterworfen. Die Farbe des Jods war alsbald vollständig verschwunden, und nach dem Erkalten der Röhren resultirte ein Produkt, welches in keiner Weise verschieden war von dem nach der Methode I dargestellten. Ich bin jedoch geneigt, dem zweiten Verfahren den Vorzug zu geben, weil man unter Umständen ein viel schöneres Präparat erzielt.

Folgendes sind die Ergebnisse einiger Analysen der rothen Krystalle. Die Bestimmung des Quecksilbers geschah als Sulfid, und zwar in der Weise, dass wir die Substanz mit Königswasser zersetzten, das gebildete Chlorjod möglichst verjagten, und in die beinahe neutralisirte Lösung Schwefelwasserstoff leiteten. Eine geringe Menge freien Schwefels wurde aus dem gut getrockneten Sulfit durch wiederholtes Waschen mit reinem Schwefelkohlenstoff entfernt.

	Angew. Subst.	gab HgS	Hg in g	Hg in pCt.
I.	1.0304 g	0.6543 g	0.5641 g	54.74 pCt.
II.	0.9972 -	0.6327 -	0.5455 -	54.70 -
III.	0.8937 -	0.5723 -	0.4934 -	55.20 -
IV.	0.8724 -	0.5580 -	0.4811 -	55.14 -

Analyse I., II. und III.: Quecksilberchlorojodid aus Quecksilberjodid und Sublimat.

Analyse IV.: Quecksilberchlorojodid aus Calomel und Jod.

Die Theorie verlangt für die Verbindung Hg Cl J oder $(\text{Hg Cl}_2 + \text{Hg J}_2)$ 55.17 pCt. Hg.

Das auf die eine oder andere dieser beiden Methoden dargestellte Quecksilberchlorojodid bildet eine prachtvoll gelbe, beziehungsweise hellrothe Krystallmasse, von grossblättriger Structur und lebhaftem, bläulichem Glanz. Ueber die Form der Krystalle verdanke ich Hrn. Prof. Behrens folgende freundliche Mittheilung:

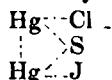
¹⁾ Loco cit.

„Rothe Krystalle: Tetragonal, gewöhnliche Form ∞ P. OP.

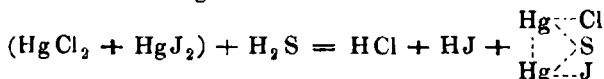
Gelbe Krystalle: Rhombisch, gewöhnliche Form Makro- oder Brachypinakoid mit sehr schmalem Doma. Bei der Umwandlung werden diese längs dem Doma treppenförmig. Bisweilen ist die Form des gelben Salzes ebenfalls ∞ P. OP und diese rechtwinkligen Tafeln und säulenförmigen Aggregate bleiben bei der Umwandlung glatt.“ Die krystallographische Untersuchung soll noch ausführlicher behandelt werden, sobald es uns glückt, geeignetes Material zu beschaffen. So viel ist aber schon aus diesen kurzen Angaben ersichtlich, dass der von Groth¹⁾ ausgesprochene Satz, „dass die Verbindungen des Quecksilbers mit 2 Atomen der Halogene Cl, Br, J, Cy, eine einzige isomorphe Gruppe bilden, welche zugleich der Dimorphie unterliegt und entweder in quadratischen oder in rhombischen Formen krystallisiren kann“, auch hier eine willkommene Bestätigung erhalten hat. Aus dieser Eigenschaft des Quecksilberchlorojdids erklärt sich auch die irrite Angabe von Boullay, dass sich das von ihm dargestellte Salz unter Abscheidung von Quecksilberjodid zersetzt. Das Quecksilberchlorojdid wird im Capillarröhrchen bei etwa 125° citronengelb, und schmilzt dann bei 153° zu einer goldgelben Flüssigkeit, welche bei 146° wieder erstarrt. Dieser niedrige Schmelzpunkt ist sehr auffallend, und war mir anfänglich verdächtig. Indessen repräsentirt sich die Substanz selbst bei stärkster Vergrößerung als ganz homogen. Ausserdem zeigten alle, zu verschiedenen Malen dargestellten Präparate denselben Schmelzpunkt. Es ist mithin an seiner Richtigkeit nicht zu zweifeln. Es scheint mir aber sehr wahrscheinlich, dass die Zusammensetzung dieses Chlorjodids durch die Formel $HgJ_2 + HgCl_2$ ausgedrückt werden muss, und dass wir es also hier mit einer sogenannten isomorph gemischten Substanz zu thun haben, deren Schmelzpunkt dann allerdings sehr niedrig liegen kann. Weitere Versuche sollen dies aufklären. Bei etwa 315° beginnt das Quecksilberchlorojdid zu sieden, nachdem es bereits früher theilweise sublimirt. Dieses Sublimat ist scheinbar unzersetzt, denn es zeigt annähernd den Schmelzpunkt 153°. Das Quecksilberchlorojdid, wenn es einmal geschmolzen und erstarrt ist, behält in diesem Zustande seine gelbe Farbe oft mehrere Tage lang bei, und es ist ohne Wirkung, wenn man die Substanz mit fremden Körpern in Berührung bringt. Allmählig beginnt von einzelnen Centren aus die Rothfärbung, die dann ziemlich rasch fortschreitet. In heissem Wasser ist es nur schwer, und wie es scheint, nicht ohne theilweise Zersetzung löslich. In ziemlich beträchtlicher Menge löst es sich dagegen im heissen Alkohol. Durch Wasser wird es aus dieser Lösung als gelbes, bald roth werdendes Pulver wieder ausgefällt. In ihrer physiologischen Wirkung steht

¹⁾ Diese Berichte II, 574.

diese Lösung kaum hinter der des Sublimats zurück. Mehrere Tropfen, die zufällig auf die Haut des Arms gekommen waren, erzeugten innerhalb weniger Stunden äusserst schmerzhaftige Brandblasen und Anschwellung der betreffenden Stelle. Durch trockenes Chlor wird das Quecksilberchlorojodid unter bedeutender Wärmeentwicklung zersetzt in Quecksilberchlorid und Chlorjod, dagegen lässt es sich scheinbar fast unzersetzt in einem Strom von Salzsäure-, Schwefligsäure- oder Schwefelwasserstoffgas sublimiren. Das Quecksilberchlorojodid verschluckt in der Wärme trockenes Ammoniakgas, indem es zu einem grauen Pulver zerfällt. In verdünnter Salzsäure ist es ziemlich leicht löslich, und aus dieser Lösung wird durch Schwefelwasserstoff kein schwarzes Schwefelquecksilber, selbst in der Hitze, gefällt, sondern es fällt ein reichlicher zeisigelter Niederschlag, der ziemlich lichtempfindlich ist. Nachstehender Versuch scheint mir zu beweisen, dass wir es hier mit einem Quecksilbersulfochlorojodid



zu thun haben. 1.0162 g Quecksilberchlorojodid in warmer salzsaurer Lösung gaben 0.8336 g des gelben Präcipitats. Wenn sich die Verbindung nach der Gleichung:



gebildet hat, werden 0.8332 g verlangt. Der Niederschlag enthält Chlor und Jod. Hr. Gelderman, der die Güte hatte eine Analyse der Substanz auszuführen, erhielt dabei folgende Resultate:

I. 0.8740 g Substanz ergaben 0.3391 g Ba SO_4 , entsprechend 5.32 pCt. S.

II. 0.8585 g Substanz gaben 0.5406 g $\text{Ag Cl} + \text{Ag J}$, entsprechend 27.03 pCt. (Cl + J).

Verlangt werden für das Quecksilbersulfochlorojodid:

$$\begin{array}{r} \text{S} \quad 5.39 \text{ pCt.} \\ (\text{Cl} + \text{J}) \quad 27.80 \quad - \end{array}$$

Mit dem näheren Studium dieses Körpers sind wir augenblicklich beschäftigt, und gedenken auch die andern noch möglichen gemischten Halogenverbindungen des zweiwerthigen Quecksilbers (Fluor- und Cyanverbindungen nicht ausgeschlossen) in den Kreis unserer Untersuchungen zu ziehen.

Delft, im Juni 1879.