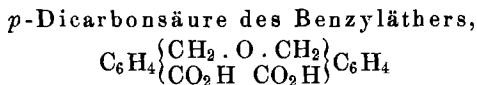


Die gefundenen Zahlen lehren, dass nicht Oxymethylbenzoësäure  $C_8H_8O_3$ , sondern eine Verbindung  $C_{16}H_{14}O_5$  vorliegt: letztere ist aus dem Chloride nach der Gleichung:

$2 ClCH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CN + 6 H_2O = 2 NH_4Cl + H_2O + C_{16}H_{14}O_5$   
entstanden, also offenbar als:



aufzufassen. In Uebereinstimmung mit dieser Auffassung hat sich die neue Säure als zweibasisch erwiesen, wie die Analysen des Silber-salzes erkennen lassen:

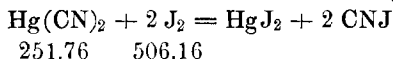
Ber. für $C_{16}H_{12}Ag_2O_5$	Gefunden	
	I.	II.
Ag 43.20	42.92	43.29 pCt.

### 161. Karl Seubert und William Pollard: Dampfdichte und Schmelzpunkt des Jodcyans.

[Mittheilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]  
(Eingegangen am 9. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Weder Dampfdichte noch Schmelzpunkt des Jodcyans scheinen bis jetzt bestimmt worden zu sein, wenigstens sind weder in der speciellen Literatur über diesen Körper, noch in den ausführlichen Handbüchern Angaben über diese Grössen aufzufinden. Es mag in der Unbequemlichkeit, welche mit dem Arbeiten mit einem so flüchtigen und zugleich stark giftigen Stoffe verbunden ist, begründet sein, dass die Bestimmung dieser beiden Constanten noch nicht früher unternommen wurde; die Ausführung selbst ist, wie nicht anders zu erwarten war, einfach und leicht gelungen.

Das Jodcyan zu unseren Versuchen, welches namentlich auch sehr trocken sein musste, stellten wir in der schon von Davy und nach ihm von Serullas angegebenen Weise durch Einwirkung von Jod auf Quecksilbercyanid dar. Während die Umsetzungsgleichung



251.76    506.16

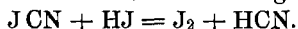
ein Verhältniss von rund 1 Theil Quecksilbercyanid auf 2 Theile Jod erfordert, lautet die Vorschrift von Serullas gerade umgekehrt, indem sie 2 Theile Quecksilbersalz auf 1 Theil Jod empfiehlt. Der sehr bedeutende Ueberschuss des ersteren soll der Verflüchtigung von freiem Jod, das sich dem Jodcyan beimengen würde, vorbeugen. Es

lässt sich der gleiche Zweck auch bei Einhaltung eines Verhältnisses von 1:1 oder selbst 1:2 zwischen den beiden Stoffen dadurch erreichen, dass man die erste Einwirkung derselben auf einander möglichst langsam vor sich gehen lässt. Wir verfahren in folgender Weise: Je 10 g fein gepulvertes und wohl getrocknetes Quecksilbercyanid und Jod wurden im Mörser rasch zusammengemischt und hierauf, mit Glasperlen gemengt um die Masse porös zu erhalten, in ein weites Reagensglas eingefüllt. Dieses wurde in ein an einem Ende zugeschmolzenes starkwandiges Glasrohr eingeschoben und auf dessen offenes, oberes Ende ein Chlorcalciumrohr aufgesetzt.

Die Masse wurde nun 2—3 Tage im Sonnenschein sich selbst überlassen, bis die Reaction im Wesentlichen beendet war, was sich durch die Rothfärbung der Mischung kundgab. Erst dann wurde die Röhre in ein tiefes Wasserbad so eingesetzt, dass der ganze untere, das Reagensglas mit der Reactionsmasse enthaltende Theil erhitzt wurde, der obere aber frei herausragte und der Luftkühlung zugänglich war. In diesem setzte sich das Jodcyan in den bekannten schönen farblosen Nadeln ab, die sich schliesslich zu einer zähen, fest am Glase haftenden Masse verfilzten. Zu Anfang der Erhitzung etwa auftretende geringe Mengen von freiem Jod werden am einfachsten so entfernt, dass man nach dessen Austreibung das Glas mit der Mischung von Quecksilberjodid und Jodcyan in ein anderes, reines Sublimationsrohr einschiebt und hierauf weiter erhitzt. Luftleerpumpen des Rohrs und Erhitzen im Luftbad oder mit freier Flamme bringt leicht den Nachtheil mit sich, dass etwas Jodquecksilber mit verflüchtigt wird und das Jodcyan verunreinigt.

Das angegebene Verfahren gestattet die Darstellung geringerer Mengen von Jodcyan ohne nennenswerthe Belästigung des Arbeitenden durch die widerlichen giftigen Dämpfe dieses Körpers und liefert ein Product von ausreichender Reinheit.

Die Analyse des Präparates, nach gewichtsanalytischen Methoden durchaus nicht einfach, gestaltet sich zu einer höchst bequemen titrimetrischen Bestimmung durch Benutzung des von E. v. Meyer<sup>1)</sup> angegebenen Verfahrens. Wie dort gezeigt wird, setzen sich Jodcyan und Jodwasserstoff, vorausgesetzt, dass letzterer im Ueberschuss vorhanden ist, quantitativ um nach der Gleichung:



Das frei gewordene Jod wird wie gewöhnlich titrirt und die Hälfte desselben, als aus dem Jodcyan stammend, in Rechnung gestellt.

Statt einer Lösung von Jodwasserstoff bedient man sich, nach E. v. Meyer's Vorschlag, einer mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung von Jodkalium.

<sup>1)</sup> Journ. für prakt. Chem. (N. F.) 36, 298.

Verwendet man, wie bei nachstehender Analyse, erheblichere Mengen von Substanz, so macht sich die geringe Löslichkeit des Jodcyans in Wasser störend bemerkbar, da dasselbe theils in Klumpen unten in der Flüssigkeit liegt, theils oben aufschwimmt und sich nur langsam löst. Dieser Uebelstand wird vermieden, wenn man das Jodcyan im Wägegläschen in wenig Weingeist löst und diese Lösung, unter Nachspülen mit Wasser, in die angesäuerte Jodkaliumlösung einträgt.

Analyse:

Angewandte Substanz 0.3703 g; 2 g Jodkalium, 10 ccm verdünnte Schwefelsäure. Verbraucht 48.7 ccm  $\frac{1}{10}$  n-Natriumthiosulfatlösung.  $48.7 \times 0.012654 = 0.61625$  g Jod; hiervon die Hälfte = 0.30812 g im Jodcyan.

	Ber. für CNJ	Gefunden
Jod	82.97	83.21 pCt.

Die Bestimmung der Dampfdichte geschah nach Victor Meyer's Verfahren. Das die Substanz enthaltende Eimerchen wurde während der Wägung durch ein aufgelegtes Glaskügelchen verschlossen.

Bei den Versuchen I—III diente als Heizmittel Anilindampf ( $183^{\circ}$ ), bei IV und V ein Luftbad nach Lothar Meyer von geeigneter, hoher cylindrischer Form, dessen Temperatur auf etwa  $250^{\circ}$  erhalten wurde.

Die Ergebnisse der ausgeführten Dampfdichtebestimmungen sind nachstehend zusammengestellt:

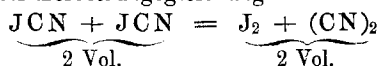
Versuch No.	Substanz g	Temp. des Bades	Volum der Luft ccm	Barometer- stand (corr.) mm	Luft- temp. t	Dampfdichte		Molecular- gewicht	
						gefund.	berechn.	gefund.	berechn.
I.	0.0739	$183^{\circ}$	10.7	733.40	$6.0^{\circ}$	5.656	5.283	163.29	152.52
II.	0.1532	$183^{\circ}$	23.2	720.69	$14.6^{\circ}$	5.674	»	163.81	»
III.	0.0409	$183^{\circ}$	6.3	733.56	$8.6^{\circ}$	5.366	»	154.92	»
IV.	0.0467	$250^{\circ}$	7.3	729.76	$7.0^{\circ}$	5.285	»	152.58	»
V.	0.0768	$250^{\circ}$	11.8	731.62	$5.7^{\circ}$	5.338	»	154.10	»

In den beiden ersten Versuchen wurde zu wenig Gas und daher für Dampfdichte und Moleculargewicht zu hohe Werthe erhalten, weil bei denselben grössere Mengen von Substanz angewendet wurden und deshalb, bei der grossen Diffusionsfähigkeit des Jodcyandampfes einerseits und der bei  $183^{\circ}$  nur ziemlich langsam erfolgenden Vergasung dieses Körpers andererseits, eine geringe Menge Jodcyan vor beendeten Versuche in den kälteren Theil des Stieles des Verdampfungsgefässes sublimirte. Bei Verwendung einer geringeren Menge von Substanz wurde in Versuch III auch im Anilindampf ein befriedigendes Resultat erhalten. Am besten fiel der Versuch IV aus, bei welchem neben einer geringen Menge von Substanz noch eine erheb-

lich höhere Temperatur (etwa 250°) in Anwendung kam, wodurch die Vergasung vortheilhaft beschleunigt wurde, während in Versuch V die grössere Menge Substanz wieder eine geringe Sublimation in den Stiel der Birne zur Folge hatte. Die mitgetheilten Ergebnisse bestätigen unzweifelhaft für das Jodcyan die dem Chlorid und Bromid des Cyans analoge einfachste Formel JCN.

Die Vergasung des Jodcyans erfolgt bei den hier angewandten Temperaturen unter geringer Dissociation, die sich durch die schwächer oder stärker auftretende Farbe des Joddampfes in der erhitzten Birne und auch noch dadurch kundthut, dass auf der Wand der letzteren nach der Abkühlung ausser den schönen strahligen Sternen der Jodcyankrystalle auch ein bräunlicher Anflug oder zuweilen selbst kleine Krystalle von freiem Jod wahrnehmbar sind.

Dass diese Dissociation für Jodcyan von der Molecularformel JCN auf das Resultat der Dampfdichtebestimmung ohne Einfluss ist, ergibt sich aus der Zersetzungsgleichung:



Statt je 2 Vol. Jodcyandampf entstehen 2 Vol. eines Gemisches von gleichen Raumtheilen Joddampf und Cyangas, dessen mittlere (theoretische) Dichte gleich der des Jodcyandampfes ist.

Es wurde ferner noch der Schmelzpunkt des Jodcyans und zwar in üblicher Weise im Schmelzröhrchen bestimmt, doch mussten dieselben nach Einfüllen der Substanz auch oben zugeschmolzen werden, da sich Jodcyan schon weit unter seinem Schmelzpunkt verflüchtigt. Die Erhitzung geschah im Schwefelsäurebad; bei etwa 138° färbte sich die Substanz etwas gelblich und schmolz bald darauf zu einer röthlichen Flüssigkeit, die nur wenige Grade unter ihrem Schmelzpunkte wieder erstarrte. Schmelz- und Erstarrungspunkt liessen sich bei ein und derselben Probe durch abwechselndes Schmelzen und wieder Erstarrenlassen wiederholt feststellen und lieferten stets wieder die gleichen Werthe.

Nachstehende Bestimmungen sind mit Substanz von drei verschiedenen Darstellungen ausgeführt:

Versuch No.	Schmelzpunkt	Erstarrungspunkt
I.	146.5°	143°
II.	146.5°	142.5°
III.	146.5°	142.5°

Es liegt sonach der Schmelzpunkt des Jodcyans bei 146.5°, der Erstarrungspunkt bei 142.5°.