

Die Einwirkung von Jod auf Quecksilberoxydul- und Quecksilberoxydsulfat

von

Kamillo Brückner.

Aus dem chemischen Laboratorium des Hofrates Prof. Richard Přibram an der k. k. Universität in Czernowitz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 15. Februar 1906.)

Von der Absicht geleitet, die näheren Umstände kennen zu lernen, welche die Reduktion der Sulfate durch Jod kennzeichnen, habe ich verschiedene Sulfate untersucht, konnte jedoch bis jetzt nur zwischen den Sulfaten des Quecksilbers und dem Jod eine intensivere Wechselwirkung feststellen.

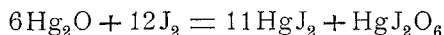
Die Reaktion wurde sowohl mit den gepulverten Stoffen allein, als auch bei Gegenwart von Wasser und Alkohol vorgenommen und dabei das Verhalten des Quecksilberoxyduls und des Quecksilberoxydes zu Jod in Rücksicht gezogen.

Die Besprechung dieser Wechselbeziehungen möge zunächst dargelegt werden.

I. Quecksilberoxydul und Jod.

α) Trocken:

Quecksilberoxydul und Jod wurden in einer Reibschale in jenen Mengen zusammengerieben, welche der Gleichung:



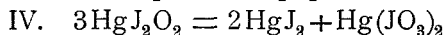
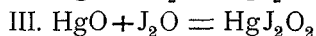
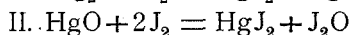
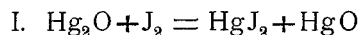
entsprechen. Das fein gepulverte Gemisch wurde in einem Reagenrohr gelinde an freier Flamme erhitzt. Das Reaktionsprodukt erwies sich als Quecksilberjodid, welches im heißen Zustand gelb erschien, um dann allmählich die charakteristische

rote Farbe anzunehmen. Nach dem Ausziehen des Jodides mit Alkohol hinterblieb weißes Jodat (HgJ_2O_6), das sich in konzentrierter Salzsäure unter Chlorentwicklung vollständig löste.

Die Anwesenheit des Jodates im Reaktionsprodukt läßt sich daher mit konzentrierter Salzsäure noch einfacher dadurch feststellen, daß diese, bei gleichzeitigem Vorhandensein von Jodid und Jodat, Jod ausscheidet.

Ich möchte hier nur auf eine Angabe Vauquelin's¹ hinweisen, nach welcher nur Jodid und Sauerstoff bei dieser Reaktion von ihm wahrgenommen werden konnte.

Insofern als das Jodat bei erhöhter Temperatur leicht zersetzt wird, sind Vauquelin's Angaben zu begreifen. Bei vorsichtigem Erhitzen lassen sich jedoch, wie Versuche ergeben, die beiden Zwischenprodukte Jodid und Jodat fassen und nachweisen. In Hinblick auf die Reaktionsprodukte kann man für den Verlauf der Reduktion folgende Gleichungen aufstellen:



Man erkennt leicht, daß die Stoffe Jod, Quecksilberoxydul in Quecksilberjodid und Quecksilberoxydjodat und nicht Oxyduljodat übergeführt werden, wie man es allenfalls hätte erwarten können. Die Reaktion ist in dieser Form besonders geeignet, einerseits Jodid, andererseits Jodat darzustellen, da absoluter Alkohol als quantitatives Trennungsmittel benützt werden kann.

β) Bei Gegenwart von Wasser:

Wird das im früher angegebenen Verhältnis dargestellte Gemisch von Jod und Quecksilberoxydul mit Wasser einige Tage in Berührung gelassen, so geht langsam eine Umwandlung nach der Richtung der Jodid- und Jodatbildung vor sich, sie erfolgt aber rascher, wenn ungefähr bis zum Sieden des Wassers erwärmt wird.

¹ Vanquelin, Dammer, Handbuch, II, 2. Abt., p. 869.

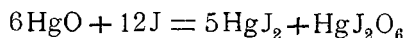
γ) Alkohol bewirkt zwar auch diese Reaktion, jedoch nur in sehr langsam fortschreitender Weise.

Um die vermittelnde Rolle des Wassers zu begreifen, könnte man sich vorstellen, das Jod trete zuerst mit diesem in Wechselwirkung, wobei Jodwasserstoff und Sauerstoff gebildet werden. Während der Sauerstoff für die Oxydation des Jods und des Oxyduls okkupiert wird, wird der gleichzeitig auftretende Jodwasserstoff vom Quecksilberoxyd gebunden, da sonst Jodausscheidung erfolgen mußte und der einseitige Verlauf nach der Richtung der Jodatbildung unmöglich wäre.

II. Quecksilberoxyd und Jod.

α) Trocken:

Quecksilberoxyd und Jod miteinander in jenen Mengen vermischt, welche der Gleichung:

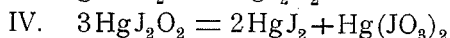
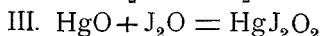
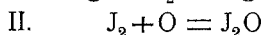
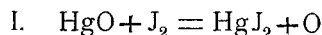


entsprechen, und mit Vorsicht erhitzt, liefern Jodid und Jodat.

β) Die Gegenwart von Wasser bewirkt schon in der Kälte dieselbe Reaktion.¹

γ) Bei Gegenwart von Alkohol tritt erst nach einigen Tagen unter Aldehydbildung eine merkliche Veränderung des Systems Quecksilberoxyd und Jod ein.

Die Gleichungen:



werden wohl auch in diesem Falle zur Erklärung des Vorganges dienen können, wiewohl nicht außer Acht zu lassen ist,

¹ Rammelsberg, Pogg., Ann., 48, 183. Lippmann, Ber. 1874, 2, p. 1776, hat die Vermutung ausgesprochen, daß unter diesen Verhältnissen das Quecksilbersalz einer von der Jodsäure verschiedenen Säure entsteht. Seine Voraussetzung scheint aber nicht bestätigt worden zu sein, wenigstens habe ich die von ihm in Aussicht gestellte weitere Mitteilung nicht auffinden können.

daß durch eine eventuelle Wechselwirkung des Jods mit dem Alkohol eine Beschleunigung des Vorganges zu stande kommen kann.

III. Quecksilberoxydulsulfat und Jod.

α) Trocken:

Wird Quecksilberoxydulsulfat mit Jod im feingepulverten Zustande innig gemischt und hernach erhitzt, so erhält man einen gelblichweißen, harten, kristallinen Körper, der auch nach längerer Zeit seine Farbe nicht ändert. In Berührung mit Wasser zersetzt er sich sofort, indem Quecksilberjodid abgeschieden wird und Quecksilberoxydsulfat in Lösung geht, in der sich daher auch freie Schwefelsäure, aus dem Reaktionsprodukte stammend, vorfinden muß.

Neben dem ausgeschiedenen Quecksilberjodid findet sich noch unzersetztes Oxydulsulfat; Jodat ist nicht nachzuweisen. Der Umstand, daß das Reaktionsprodukt beim Verreiben bis zur äußersten Feinheit seine Farbe nicht ändert, läßt den Schluß zu, daß das Jodid nicht frei, sondern in irgend einer Form gebunden im Reaktionsprodukte vorkommt. Man kann sich nun vorstellen, daß Quecksilberjodid mit Quecksilbersulfat, das als zweiter Hauptbestandteil des Reaktionsproduktes aufzufinden ist, eine Kombination bildet, die die Eigenschaft hat, sich mit Wasser in die Komponenten Quecksilberjodid einerseits und Quecksilberoxydsulfat andererseits zu zersetzen. Eine solche Kombination wird von Riegel¹ und Souville² angegeben und sie stimmt in ihren Eigenschaften mit dem Körper überein, der sich bei dieser Reaktion bildet. Er ist in konzentrierter Schwefelsäure löslich, wird von Alkohol nicht angegriffen und von Wasser in der geschilderten Weise zerlegt.

Demgemäß ist die Reaktion so aufzufassen, als wenn Quecksilberoxydulsulfat einen Teil seines Quecksilbers an Jod abgeben und das entstehende Jodid mit dem gleichzeitig vorhandenen Sulfat die Kombination $\text{HgJ}_2 \cdot \text{HgJO}_4$ gebildet hätte.

¹ Riegel, *Jahrb. pr. Pharm.*, 11, 396; siehe auch Dammer, *Handb. d. anorg. Chemie*, II₂, p. 893, und Gmelin-Kraut, *Handb. d. Chemie*, III, p. 777.

² Souville, *J. Pharm.*, 26, 474; siehe auch Dammer, *Handb. d. anorg. Chemie*, II₂, p. 893, und Gmelin-Kraut, *Handb. d. Chemie*, III, p. 777.

Wenn man bedenkt, daß Merkurosulfat bei erhöhter Temperatur die Tendenz hat, unter Quecksilberabscheidung in Merkursulfat überzugehen, so wird man es begreiflich finden, warum dasselbe unter pyrogenen Verhältnissen ganz anders wirkt als bei Gegenwart von Wasser.¹

β) Bei Gegenwart von Wasser:

Jod und Quecksilberoxydulsulfat wurden in feingepulvertem Zustande miteinander vereinigt und hierauf Wasser hinzugefügt. Im Moment, wo das Gemenge mit dem Wasser in Berührung kam, wurde es schön rot — es hatte sich Quecksilberjodid gebildet. Ein Tropfen Salzsäure orientierte aber auch darüber, daß Quecksilberjodat vorhanden war. Im wässerigen Auszug fand man neben Quecksilber im einwertigen und zweiwertigen Zustande Schwefelsäure und Jod in Form von Jodid.²

Die Isolierung der Stoffe Jodid und Jodat, welche im Rückstande vorhanden sind, kann, nachdem mit Wasser bis zum vollständigen Verschwinden der Schwefelsäure nachgewaschen wird, mit absolutem Alkohol durchgeführt werden. Das Jodid wird gelöst und das Jodat bleibt als weißes Pulver zurück, das sich ebenfalls sehr leicht unter Chlorentwicklung in konzentrierter Salzsäure löst.

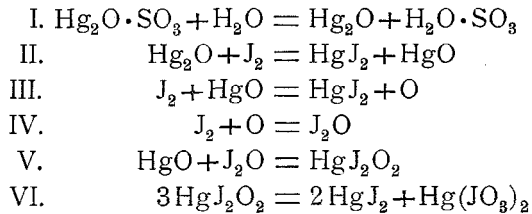
Der Grund, daß das Wasser eine so beschleunigende Wirkung auf die Auslösung des Vorganges, und zwar speziell nach der Seite der Jodid- und Jodatbildung hin, zuwege bringt, wird wohl in dem Umstande zu suchen sein, daß einerseits die Stoffe im Wasser nicht ganz unlöslich sind, und andererseits muß die Hydrolyse als eine der Hauptbedingungen bezeichnet werden. Nur ist es dagegen nicht recht verständlich, daß der Prozeß in derselben Weise auch bei Gegenwart von 96 % Alkohol, wenn auch nicht so momentan, so doch nach derselben Richtung, verläuft.

Die gleichzeitige Anwesenheit von Jodid und Jodat im Reaktionsprodukte läßt aber keinen anderen Schluß zu als

¹ Siehe p. 346.

² Ditte, Comptes rendus, Bd. 140, Heft 18, p. 1162.

den, daß das Jod mit dem dem Oxydulsulfat zu Grunde liegenden Basenoxyde in Wechselwirkung getreten sein mußte, weil nur aus dieser Beziehung die erwähnten Reaktionsprodukte hervorgegangen sein konnten. Dies kann durch folgende Gleichungen ausgedrückt werden:



Das abweichende Verhalten des Oxydulsulfates zu Jod beim Erwärmen im trockenen Zustande und dann bei Gegenwart von Wasser in der Kälte wird wohl darin seine Erklärung finden, daß die bei erhöhter Temperatur in Funktion tretende pyrogene Zersetzlichkeit des Oxydulsulfates dann wegfällt, wenn bei niederen Temperaturen in Gegenwart von Wasser operiert wurde.

γ) Die Gegenwart von Alkohol begünstigt die Umsetzung von Jod und Quecksilberoxydulsulfat in dem Sinne, daß ebenfalls Jodid und Jodat entsteht. Gleichzeitig wird vom Jodat der Alkohol zu Aldehyd oxydiert. Es wäre daher vielleicht zu erwähnen, daß in dem Maße, als der Aldehydgehalt des Reaktionsproduktes zunimmt, der Jodatgehalt fällt und daß das Schwefeltrioxyd des Sulfates sich im Alkohol, respektive Aldehyd ansammelt und dort nachzuweisen ist.

Es lassen sich hier keine großen Abweichungen von jenem Falle konstatieren, in welchem das Wasser die beschleunigende Wirkung ausübt.

IV. Quecksilberoxydsulfat und Jod.

α) Trocken:

In diesem Zustande wirken die Stoffe Quecksilberoxydsulfat und Jod, selbst fein gepulvert und innig miteinander gemengt, auch bei erhöhter Temperatur nur in geringem Maße aufeinander ein und auch da ist die Wirkung wohl nur

auf die Zersetzlichkeit des Sulfates zurückzuführen, wobei Oxydulsulfat als eine Zersetzungs-komponente auftritt und man es deshalb mit dem früher geschilderten Fall, Quecksilberoxydulsulfat und Jod, zu tun hat.

β) Interessanter stellen sich jedoch die Verhältnisse, wenn Quecksilberoxydsulfat und Jod bei Gegenwart von Wasser zur Wirkung kommen.

Es ist dabei nicht gleichgültig, in welcher Weise man die Stoffe aufeinander einwirken läßt; und demzufolge will ich im folgenden die drei möglichen Abänderungen der Versuchsbedingungen besprechen:

I. Es wurde auf Quecksilberoxydsulfat Wasser geschichtet; es bildete sich gelbes basisches Quecksilbersulfat. Nachdem die Veränderung mit dem Sulfat vollständig vor sich gegangen war, wurden Jodkristalle eingebracht. Sie verschwanden bereits nach einem Tag und man konnte an ihrer Stelle genau Quecksilberjodid unterscheiden. Nach weiteren zwei Tagen war auch das Quecksilberjodid nicht mehr sichtbar und die ganze Masse nahm, wenn genügend Jod eingefügt wurde, eine durchaus weiße Farbe an. Diese Substanz zersetzte sich mit Wasser unter Rosafärbung (Jodid). Die Zersetzung scheint jedoch komplizierter Natur zu sein und soll in einer Abhandlung, die speziell diesen Körper zum Gegenstande haben wird, näher erörtert werden. Derselbe gab mit Salzsäure Jodausscheidung, die auf die gleichzeitige Anwesenheit von Jodid und Jodat hinweist. Jodid und Jodat konnten zum oberwähnten Körper nicht zusammengetreten sein, weil sie, unter anderen Umständen ebenfalls gleichzeitig auftretend, keine dementsprechende Beziehung zueinander aufwiesen.

Hingegen zeigte sich, daß Quecksilberjodid und Quecksilbersulfat, bei Gegenwart von wenig Wasser innig miteinander verrieben, einen weißen Körper liefern.

Ditte¹ veröffentlichte Daten über das Verhalten von Quecksilberjodid zu Quecksilberoxydsulfat in Berührung mit schwefelsäurehaltigem Wasser. Er erhielt Kombinationen von

¹ Ditte, Comptes rendus, Bd. 140, Heft 18, p. 1162.

Quecksilberjodid mit neutralem, respektive basischem Quecksilbersulfat, welche weiße oder rötliche Körper bilden, deren Zusammensetzung von der jeweiligen Konzentration der zur Wirkung gebrachten Stoffe: Quecksilbersulfat, Quecksilberjodid und Schwefelsäure abhängt und die sich in Berührung mit reinem Wasser zersetzen. Dabei hatte er die entsprechende Schwefelsäurelösung stets mit Quecksilberoxydsulfat abgättigt und sodann mit Quecksilberjodid in Berührung gebracht.

Folgende Tabelle möge dies verdeutlichen:

Für 100 g H ₂ O und 70 g H ₂ SO ₄ entsteht	HgJ ₂ · 4(HgO · SO ₃)
» » » » 60 » »	HgJ ₂ · (3HgO · 2SO ₃)
» » » » 40 » »	HgJ ₂ · 2(3HgO · 2SO ₃)
» » » » 20 » »	2HgJ ₂ · 3(3HgO · 2SO ₃)
» » » » 10 » »	HgJ ₂ (3HgO · 2SO ₃)
» » » » 7 » »	kein Produkt.

Diesen Angaben gemäß sollte man bei Berührung von schwefelsäurefreiem Wasser mit einem molekularen Gemenge von Quecksilberjodid und Quecksilberoxydsulfat keine Wirkung erwarten. Wählt man jedoch die Versuchsbedingungen so, daß immer eine ausreichende Menge von Quecksilbersulfat vorhanden ist, was ja bei den Ditté'schen Versuchen nicht zutrifft — nachdem er nur die jeweilig lösliche Menge von Quecksilbersulfat zur Reaktion brachte — so ist vorauszusehen, daß die Reaktion dennoch im Sinne der oberwähnten Kombinationsbildung verlaufen werde. Denn in jedem Falle wird die für den Prozeß nötige Menge Schwefelsäure durch die Hydrolyse des Quecksilbersulfates geliefert.

Das restliche Quecksilbersulfat kann sich nun, sei es entweder mit schon vorhandenem oder aus der Reaktion von Jod mit dem durch Hydrolyse disponibel gemachten Quecksilberoxyd entstandenen Quecksilberjodid, zu den vorher angeführten Kombinationen von wechselnder stöchiometrischer Zusammensetzung verbinden. Durch die Erfahrung wurde die Erwartung auch vollkommen bestätigt. —

Bis zu dem Punkte, wo die Einwirkung des Jodides auf das noch rückständige Sulfat zu stande kommt, verläuft die

Reaktion in analoger Weise wie bei Quecksilberoxydulsulfat, Jod und Wasser.

II. Das fein gepulverte Gemisch von Sulfat und Jod wurde mit wenig Wasser versetzt. Es erstarrte die ganze Masse zu einem weißen Körper von der oberwähnten qualitativen Zusammensetzung.

III. Das fein gepulverte Gemisch von Quecksilbersulfat und Jod wurde mit viel Wasser versetzt. Es traten dieselben Reaktionsprodukte auf, nur war der Verlauf dem ähnlich, der in I. geschildert wurde. Die Anwesenheit von Jodid und Jodat ist leicht durch einen Tropfen Salzsäure zu konstatieren, da die weiße Masse dabei sofort eine schwarze Farbe annimmt, es scheidet sich Jod ab.

γ) Bei Gegenwart von Alkohol verläuft die Reaktion insofern einfacher, als es nicht zur Wechselwirkung des entstandenen Jodids mit dem übrigen Sulfat kommt und neben Jodid und Jodat nur Schwefeltrioxyd im Alkohol nachzuweisen ist. Auch hier wurde sekundär der Alkohol zu Aldehyd oxydiert.
