

dem Aethyljodid roth gefärbt hatte, so wurde die eigenthümliche Umwandlung anfangs dem freien Jod zugeschrieben. Indessen zeigte sich eine ätherische Lösung des γ -Trithioaldehydes, die mit einer geringen Menge Jod versetzt war, noch nach monatelangem Stehen unverändert, so dass die vorerwähnte Reaction nur durch das Aethyljodid bewirkt sein kann.

Um also an dieser Stelle die eigenartigen Isomerieverhältnisse der drei Trithioaldehyde nochmals zusammenzufassen, so bildet der Monothioacetaldehyd mit concentrirter Salzsäure die γ -Verbindung, mit concentrirter Schwefelsäure die β -Verbindung, der α -Trithioaldehyd mit concentrirter Schwefelsäure sowie mit Acetylchlorid die β -Verbindung, und endlich der γ -Trithioaldehyd mit Aethyljodid ebenfalls die β -Verbindung.

Wittenberge, den 15. October 1887.

582. A. Stroman: Ueber krystallisirtes Quecksilberjodür und Quecksilberbromür.

[Mittheilung aus dem Universitätslaboratorium des Prof. Naumann zu Giessen.]
(Eingegangen am 17. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. E. Sell.)

Auf Veranlassung des Hrn. Prof. Dr. Naumann unternahm ich die Untersuchung der Einwirkung von Jod und Brom auf Quecksilbersalze. Die nachstehend mitgetheilten ersten Ergebnisse wurden bei der Anwendung von Mercuronitratlösung erhalten, wobei sich krystallisirtes Quecksilberjodür und Quecksilberbromür bildeten, die physikalisch, krystallographisch und chemisch einander ausserordentlich ähnlich sind.

Unter veränderten Bedingungen bilden sich bei der Einwirkung von Brom auf Mercur- und auf Mercurinitratlösung bromhaltige Salze, die in spiessigen Krystallen anschliessen. Ihre nähere Untersuchung sowie entsprechende Versuche mit Chlor bleiben vorbehalten.

I. Quecksilberjodür.

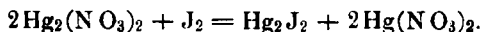
Erhitzt man eine gesättigte schwach salpetersaure und möglichst oxydfreie Lösung von Mercuronitrat mit überschüssigem Jod bis zum Sieden, so bedeckt sich letzteres mit einem gelben Pulver, das zum Theil gelöst wird. Die überstehende klare Flüssigkeit scheidet nach vorsichtigem Abgiessen in eine vorgewärmte Schale beim Erkalten im Dunkeln gelbe, diamantglänzende, durchscheinende Blättchen aus. Aenderung der Concentration der

Mercuronitratlösung, grössere Mengen von freier Säure oder von Oxydsalz beeinträchtigen oder verhindern die Bildung der Verbindung. Die Krystalle wurden bei möglichstem Lichtabschlusse auf das Filter gebracht, zuerst mit salpetersäurehaltigem und dann mit reinem kaltem Wasser gewaschen und im Dunkeln auf wiederholt erneuertem Fliesspapier bei Zimmertemperatur getrocknet. In feuchtem Zustande werden dieselben schon durch zerstreutes Licht allmählich dunkler, im unmittelbaren Sonnenlichte wird auch das trockene Salz schwarz.

Die Krystalle erscheinen bei schwacher Vergrösserung als tetragonale Blättchen und bestehen nach den Ergebnissen der nachher beschriebenen Analyse aus Quecksilberjodür.

Versetzt man die gesättigte Mercuronitratlösung in der Kälte vorsichtig mit einer mässig concentrirten Lösung von Jod in Alkohol und schüttelt um, so fallen fast augenblicklich dieselben gelben Krystalle in kleineren Flittern aus; bei raschem Zusetzen der Jodlösung entsteht ein gelber, flockiger Niederschlag, der nach der Analyse ebenfalls reines Quecksilberjodür darstellt.

Die Umsetzung findet sowohl bei der Anwendung von festem Jod als auch von alkoholischer Jodlösung im Wesentlichen nach der Gleichung statt:



Ein quantitativer Beweis hierfür, wie er für die Umsetzung des Broms mit Mercuronitrat erbracht wurde (siehe unten Quecksilberbromür), war hier nicht möglich, da ein Theil des gefällten Quecksilberjodürs durch das bei der Umsetzung entstehende Mercurinitrat in Jodid übergeführt und gelöst wird.

Beim Erhitzen erleidet das krystallisirte Quecksilberjodür den umgekehrten Farbenwechsel wie das Quecksilberjodid; die gelbe Farbe geht in roth über. Yvon¹⁾ beobachtete diese Erscheinung an Quecksilberjodür-Krystallen, die er durch Erhitzen abgewogener Mengen von Quecksilber und Jod als Sublimat erhielt. Während er jedoch für den Beginn der Rothfärbung die Temperatur von 70° angiebt, beobachtete ich bei zahlreichen Versuchen einen ganz allmählichen Uebergang von hellgelb in dunkelgelb, orange und granatroth, ohne dass für das Auftreten der verschiedenen Farben bestimmte Temperaturen angegeben werden könnten. Lässt man erkalten, so treten die Farben in umgekehrter Reihenfolge wieder auf. Bei 100° war die Substanz stets noch rein gelb. In Betreff der Sublimationstemperatur weichen meine Beobachtungen ebenfalls von denjenigen Yvon's ab. Bei ganz allmählichem Steigern der Temperatur begann die Sublimation stets zwischen 110 und 120°, während Yvon 190° angiebt. Und zwar verhalten sich das krystallisirte wie

¹⁾ Compt. rend. 1873, 76, 1607.

das durch alkoholische Jodlösung flockig gefällte Quecksilberjodür in Bezug auf Sublimation und Farbenwechsel völlig gleich; auch das durch Jodkaliumlösung gefällte Quecksilberjodür, das ebenfalls rein gelb gefärbt ist, wie aus späteren Ausführungen hervorgeht, zeigt das gleiche Verhalten. In Uebereinstimmung mit Yvon beobachtete ich ein Schmelzen des Quecksilberjodürs bei 290° ; doch kann diese Temperatur nicht als Schmelzpunkt bezeichnet werden, da die Substanz nicht unzersetzt schmilzt. Ein Versuch, Quecksilberjodür nach der Vorschrift von Yvon darzustellen, um das Verhalten beim Erhitzen zu prüfen, lieferte ein zu vergleichenden Untersuchungen ungeeignetes, unreines Product.

Zur Jodbestimmung wurde das Salz mit Zinkstaub (Zink in Stücken erwies sich als ungeeignet) und heissem Wasser zersetzt, und aus dem gebildeten Jodzink im Filtrate durch Silbernitrat Jodsilber gefällt. Der chlorhaltige Zinkstaub wurde vor dem Gebrauche durch Dekantiren mit heissem Wasser gereinigt. Die Ergebnisse sind sehr genau.

Behufs der Quecksilberbestimmung wurde das Salz mit heisser Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.42 zersetzt, wobei Joddämpfe entweichen, stark mit Wasser verdünnt und durch Einleiten von Schwefelwasserstoff Quecksilbersulfid gefällt. In Folge des für die Lösung des Quecksilberjodürs unerlässlichen Ueberschusses von starker Salpetersäure scheidet sich hierbei Schwefel in reichlicher Menge aus. Um denselben zu entfernen, verfährt man zweckmässig in folgender Weise: Man versetzt nach dem Einleiten von Schwefelwasserstoff mit wenig Sodalösung und erwärmt gelinde im Wasserbade. Durch die aufsteigenden Gasbläschen werden die am oberen Rande der Lösung haftenden Quecksilbersulfidtheilchen abgelöst und sinken zu Boden. Die nach 12stündigem Stehen völlig klare überstehende Flüssigkeit wird möglichst vollständig auf das Filter gegossen und dieses mit kaltem Wasser ausgewaschen. Nach vorsichtigem Neutralisiren des Restes mit Sodalösung erwärmt man den Niederschlag mit einer Lösung von schwefligsaurem Natron, bringt ihn dann auf das Filter und wäscht mit warmem Wasser aus. Man vermeidet auf diese Weise das Abspritzen des Niederschlages vom Filter, wobei leicht etwas verloren werden kann, und wobei ausserdem ein Theil des Niederschlages, namentlich beigemengter fein vertheilter Schwefel, am Filter haften bleibt.

Es wurden folgende Zahlen gefunden:

| Jodbestimmung. | | | |
|---|--|----------|----------------------------------|
| Angewandt | | Gefunden | Ber. für Hg_2J_2 |
| I. 0.3151 g (krystallisirt) | | 38.46 | 38.74 pCt. |
| II. 0.9746 g (durch alkoh. Jodlösung flockig gefällt) | | 38.65 | — „ |

Quecksilberbestimmung.

| Angewandt | Gefunden | Ber. für Hg_2J_2 |
|-----------------------------|----------|----------------------------------|
| I. 0.5153 g (krystallisirt) | 63.24 | 61.26 pCt. |
| II. 0.6308 g , | 61.32 | — , |

Gegen Säuren und Lösungsmittel verhält sich das krystallisirte Quecksilberjodür wie das durch Jodkalium gefällte ¹⁾).

Ammoniak und ätzende Alkalien färben das Quecksilberjodür grünlich, beim Erhitzen schwarz unter Bildung der betreffenden Alkalijodide. Der schwarze Rückstand, der das gesammte Quecksilber enthält, löst sich theilweise in heisser Salzsäure, wobei Quecksilberkügelchen zurückbleiben. Jodkalium färbt ebenfalls in der Kälte grün, beim Erwärmen schwarz.

Hierauf scheint auch die von mir als irrig erkannte Angabe zu beruhen, dass das durch Jodkalium gefällte Quecksilberjodür eine grüne Farbe habe. Dies ist für reines Quecksilberjodür nicht der Fall. Versetzt man eine Mercuronitratlösung mit Jodkaliumlösung, so wird das eben gebildete Jodür durch weiteres Jodkalium zersetzt und grün gefärbt. Löst man dagegen Jodkalium in wenig Wasser und fügt rasch überschüssige, verdünnte Mercuronitratlösung hinzu, so dass beide sich sofort mischen, so erhält man einen gelben Niederschlag, der aus reinem Quecksilberjodür besteht, wie aus den unten angeführten Jodbestimmungen hervorgeht. Bei der anderen seither bekannten Darstellung des Quecksilberjodürs, die im Zusammenreiben molecularer Mengen von Jod und Quecksilber besteht, wird wie beim Versetzen einer Mercurosalzlösung mit Jodkaliumlösung ein unreines Product erhalten, das hier durch den Einfluss des Lichtes zersetzt und ebenfalls grün gefärbt ist. Dieses merkwürdige Zusammentreffen war besonders dazu angethan, die grüne Farbe als die dem Quecksilberjodür eigenthümliche erscheinen zu lassen, statt der wahren gelben.

Zu einer der beiden Jodbestimmungen in dem durch Jodkalium gelb gefällten Quecksilberjodür wurde Magnesiumpulver angewandt, das ebenso wirkt wie Zinkstaub, und wie dieser vor dem Gebrauche durch Decantiren mit warmem Wasser gereinigt werden muss:

Jodbestimmung.

I. Mit Zinkstaub zersetzt.

| Angewandt | Gefunden | Ber. für Hg_2J_2 |
|-----------|----------|----------------------------------|
| 0.8852 g | 38.57 | 38.74 pCt. |

II. Mit Magnesiumpulver zersetzt.

| Angewandt | Gefunden | Ber. für Hg_2J_2 |
|-----------|----------|----------------------------------|
| 0.8995 g | 38.42 | 38.74 pCt. |

¹⁾ Gmelin-Kraut, Handbuch der Chemie; Bd. III, 769, 770.

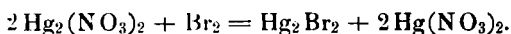
Meine Vermuthung, dass auch der durch Jodkalium gelb gefällte Niederschlag von Quecksilberjodür sich in heisser Mercuronitratlösung lösen, und beim Erkalten das oben beschriebene krystallisirte Salz liefern würde, wurde durch die Beobachtung bestätigt, indem ich hierbei die gleichen tetragonalen Blättchen erhielt.

Das gefällte gelbe Quecksilberjodür ist noch empfindlicher gegen Licht als das krystallisirte, es wird auch im zerstreuten Lichte in kurzer Zeit schwarz.

II. Quecksilberbromür.

Schüttelt man Mercuronitratlösung mit Brom, so bildet sich ein ähnlicher Niederschlag wie bei der Einwirkung von Bromkalium auf Mercurosatzlösungen. Derselbe erweist sich unter dem Mikroskope als ein Conglomerat kleiner tetragonaler Blättchen mit abgestumpften Ecken. Der Niederschlag wird von dem überschüssigen Brom mit der Flüssigkeit abgegossen und mit dem 2—3fachen Volum der Mercuronitratlösung erhitzt, wobei er sich ganz oder theilweise löst. Man filtrirt in eine vorgewärmte Schale und lässt erkalten. Dabei scheiden sich im Filtrate grössere rein weisse, perlmutterglänzende Blättchen aus von derselben Form wie die des ersten Niederschlags. Nach den Ergebnissen der Analyse sind dieselben reines Quecksilberbromür. Die Bildung desselben ist in geringerem Maasse als diejenige des Quecksilberjodürs von Concentration, Säure- und Oxydgehalt der Mercuronitratlösung abhängig, und man erhält grössere Ausbeute. Alkoholische Bromlösung sowie Bromwasser fällen ebenfalls Bromür, letzteres bei vorsichtigem Zusetzen in Form kleiner Krystallflitter. Die Krystalle wurden auf das Filter gebracht und getrocknet wie die Quecksilberjodürkrystalle. Sie sind weniger lichtempfindlich als letztere, werden aber im unmittelbaren Sonnenlichte ebenfalls, wenigstens theilweise, zersetzt.

Die Umsetzung des Broms mit Mercuronitrat findet nach der Gleichung statt:



Zur Feststellung derselben wurde eine oxydfreie Mercuronitratlösung mit wenig Bromwasser versetzt, das gebildete Quecksilberbromür auf gewogenem Filter gesammelt, bei 100° getrocknet und gewogen. Im Filtrate wurde das überschüssige Mercurosatz mit verdünnter Salzsäure abgeschieden als Quecksilberchlorür und nach abermaligem Filtriren das Mercurinitrat durch Einleiten von Schwefelwasserstoff als Quecksilbersulfid gefällt und wie oben bestimmt.

Analyse:

| Hg_2Br_2 | HgS (gefunden) | HgS (berechnet) |
|--------------------------|----------------|-----------------|
| 0.5180 | 0.4148 | 0.4292 g |

Im Schmelzröhrchen sublimirt das krystallisirte Quecksilberbromür zwischen 340 und 350° selbst bei raschem Erhitzen unzersetzt. Die Temperatur von 340° wurde mit dem Thermometer, die von 500° mit Benutzung des Schmelzpunktes von Bleichlorid (501°) bestimmt. Das Sublimat bestand ebenfalls aus kleinen Blättchen.

Die Brombestimmungen wurden in entsprechender Weise ausgeführt wie die Jodbestimmungen.

Zur Quecksilberbestimmung wurde das Salz mit wenig Natronlauge zersetzt, in heisser Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.42 gelöst und im übrigen wie bei Quecksilberjodür verfahren.

Es wurden folgende Zahlen gefunden:

Brombestimmung.

| | Angewandt | Gefunden | Ber. für Hg_2Br_2 |
|-----|-----------|------------|-----------------------------------|
| I. | 0.7326 g | 28.53 pCt. | { 28.57 pCt. |
| II. | 0.7447 » | 28.61 » | |

Quecksilberbestimmung.

| | Angewandt | Gefunden | Ber. für Hg_2Br_2 |
|-----|-----------|------------|-----------------------------------|
| I. | 0.6464 g | 71.87 pCt. | { 71.43 pCt. |
| II. | 0.5515 » | 70.72 » | |

Verdünnte und rauchende heisse Salzsäure schwärzen das krystallisirte Quecksilberbromür und scheiden bei längerem Erhitzen Quecksilberkügelchen ab. Die Lösung enthält Mercurichlorid. Heisse concentrirte Schwefelsäure löst vollständig unter Entwicklung von Schwefeldioxyd. Rauchende Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.42 löst erst bei längerem Erhitzen, Ammoniak und ätzende Alkalien schwärzen die Verbindung unter Bildung der betreffenden Alkalibromide. Der schwarze Rückstand, der das gesammte Quecksilber enthält, wird durch Kochen mit Salzsäure zum Theil gelöst; es hinterbleiben Quecksilberkügelchen. Durch Bromkaliumlösung wird das Bromür erst bei längerem Kochen zersetzt.

Das durch Bromkaliumlösung gefällte Quecksilberbromür löst sich in heisser Mercuronitratlösung zum Theil und krystallisirt beim Erkalten ebenfalls in tetragonalen Blättchen.