

369. J. Szuhay: Beiträge zur Kenntniss des Jodstickstoffs.

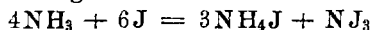
(Eingegangen am 15. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

Ueber den chemischen Charakter des Jodstickstoffs wissen wir sehr wenig. Mit der Erforschung seiner Zusammensetzung beschäftigten sich — besonders in früheren Zeiten — mehrere Forscher, die sämmtlich zu der Ansicht gelangten, der Jodstickstoff sei ein Ammoniak, in welchem die Wasserstoffatome ganz oder theilweise durch Jod ersetzt sind, wobei jedoch die Verbindung den basischen Charakter des Ammoniaks behält.

Aus den hierauf bezüglichen Daten ersehen wir, dass der Jodstickstoff, auf verschiedene Weise dargestellt, eine jeweilig andere Zusammensetzung zeigt.

Der Jodstickstoff wurde zuerst von Courtois dargestellt, aber erst durch Serullas¹⁾ eingehender untersucht. Er stellte den Jodstickstoff dar, indem er eine alkoholische Jodlösung mit Ammoniakflüssigkeit versetzte. Er nahm an, dass die Formel des so dargestellten Jodstickstoffs NJ_3 sei, dass also im Ammoniak sämmtliche Wasserstoffatome durch Jod ersetzt würden.

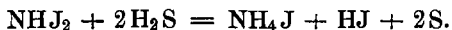
In demselben Sinne äusserte sich auch Gay-Lussac. In Folge dieser Ansicht, die längere Zeit hindurch beibehalten wurde, erklärte man die Entstehung des Jodstickstoffs analog der des Chlorstickstoffs nach folgender Gleichung:



Später waren Millon²⁾ und Marchand³⁾ der Ansicht, dass der Jodstickstoff auch noch Wasserstoff enthält, und dass im Ammoniak nur ein Wasserstoffatom durch Jod ersetzt werden kann. Es wäre dies daher, der Formel NH_2J entsprechend, Jodamid. Sie bestätigten jedoch ihre Ansicht durch Versuche nicht.

Bineau⁴⁾ und mit ihm Gladstone⁵⁾ hielten den Jodstickstoff der Formel NHJ_2 entsprechend für Dijodamin oder Jodamid und bestätigten dies auch durch Versuche.

Der Jodstickstoff wird nämlich durch Schwefelwasserstoffwasser momentan zersetzt. Es scheidet sich Schwefel aus und Ammoniumjodid und Jodwasserstoff werden gebildet. Die genannten Autoren haben gefunden, dass auf zwei Aequivalente Jodwasserstoff ein Aequivalent Ammoniak entsteht. Die Reaction ist daher folgende:



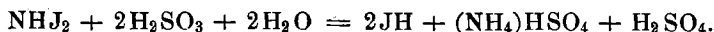
Als sie den Jodstickstoff in Gegenwart von Wasser durch schweflige Säure zersetzten, entstanden auf ein Aequivalent Ammoniak zwei

¹⁾ Ann. Chem. Phys. [2], 42, S. 200. ²⁾ Journ. f. prakt. Chem. 17, 1.

³⁾ Journ. f. prakt. Chem. 19, 1. ⁴⁾ Journ. f. prakt. Chem. 37, 110.

⁵⁾ Journ. f. prakt. Chem. 64, 83.

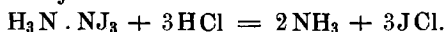
Aequivalente Jodwasserstoff und vier Aequivalente Schwefelsäure. Die Reaction ist daher:



Nach Bunsen ¹⁾ enthält der Jodstickstoff je nach der Darstellungsweise mehr oder weniger Ammoniak.

Als er nämlich die alkoholischen Lösungen von Jod und Ammoniak vermischte, entstand ein Körper, welcher der Formel $\text{N}_2\text{H}_3\text{J}_3 = \text{NH}_3$

NJ_3 entspricht. Behufs Analyse zersetzte er den Jodstickstoff mit verdünnter Salzsäure, wobei neben zwei Molekülen Ammoniumsalz drei Moleküle Chlorjod entstanden:



In diesem Falle wäre also die Bildung des Jodstickstoffs durch die Gleichung:



ausdrückbar.

Wenn er die Lösung von Jod in Königswasser, welche Monochlorjod enthält, mit wässrigem Ammoniak versetzte, hatte der gebildete Jodstickstoff wieder eine andere Zusammensetzung, welche Bunsen durch die Formel $\text{NH}_3 \cdot 4\text{NJ}_3$ ausdrückte, und er nahm an, dass er das Zersetzungsproduct der vorigen Verbindung sei:



Als diese Mittheilung Bunsen's erschien, machte Gladstone darauf aufmerksam, dass der durch ihn dargestellte Jodstickstoff zwischen die von Bunsen beschriebenen fällt, wenn man dessen Formel mit drei multiplicirt.



Da es ihm aber nicht gelang, die Bunsen'schen Jodstickstoffe darzustellen, nahm er die Ansicht Bunsen's nicht an und behauptete, dass der durch Vermischung von alkoholischem Jod mit Ammoniaklösungen dargestellte Jodstickstoff der Formel NHJ_2 entspreche, also auch ein Jodimid sei.

Nach Stahlschmiedt ²⁾ entsteht beim Zusammenbringen von alkoholischen Jodlösungen mit wässrigem Ammoniak NJ_3 , mit einer alkoholischen Ammoniaklösung dagegen Jodimid.

Jodstickstoff entsteht auch, wenn man Jodpulver mit wässrigem Ammoniak zusammenbringt. Der so dargestellte Jodstickstoff ist jedoch nach meiner eigenen Erfahrung derart explosiv, dass man ihn auf dem Filter gar nicht auswaschen kann. Oefters explodirte er sogar beim Auswaschen unter Wasser, und als ich ihn behufs Analyse durch wässrige schweflige Säure zersetzen wollte, wurde das Gefäß zertrümmert. Ein ebenso explosiver Jodstickstoff entsteht, wenn man in eine benzolische Jodlösung Ammoniakgas leitet.

¹⁾ Ann. d. Chem. 84, 1.

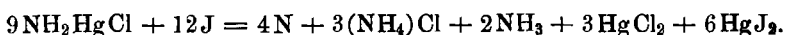
²⁾ Poggendorf's Ann. 119, 421.

Diese letzteren Jodstickstoffe scheiden sich nicht als feine Pulver ab, sondern ballen sich zusammen, wodurch wir unwillkürlich zu der Ansicht gelangen, die Zusammensetzung derselben sei eine andere, als die der weiter oben genannten.

Jodstickstoff entsteht auch, wenn man ein Gemisch von Jodsäure und Salzsäure mit Ammoniak sättigt, oder wenn man Chlorstickstoff mit einer wässrigen Lösung von Jodkalium zersetzt; ferner auch dann, wenn man auf zwei Moleküle unterchlorigsaures Calcium vier Moleküle Jodammonium einwirken lässt ¹⁾.

Giesst man Alkohol zu einem Gemisch von 5 g Jod und 2 g Quecksilberamidchlorid, so explodiert die Mischung in Folge der Bildung von Jodstickstoff sehr vehement ²⁾; ist dagegen etwas Carbonsäure zugegen, so entsteht nicht Jodstickstoff, sondern Jodoform ³⁾. Nimmt man statt Carbonsäure Amylalkohol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff oder Glycerin, so wird Gas entwickelt, die Explosion jedoch erfolgt auch nach 24 Stunden nicht ²⁾. Nach Böttger ⁴⁾ explodiert ein Gemisch von 4 g weissen Präcipitats und 6 g Jod, wenn man es in einer Porcellanschale mit 60 g absolutem Alkohol vermischt, nach Verlauf von 30—45 Minuten.

Wenn man 4 Atome Jod und 3 Moleküle weissen Präcipitat vermischt, explodiert das ganze in kurzer Zeit in Folge der Bildung von Jodstickstoff. Die Producte der Explosion sind: Stickstoff, Ammoniumchlorid, Ammoniak, Mercurichlorid und Mercurijodid ⁵⁾.



Sämmtliche Jodstickstoffe explodiren beim Trocknen. Die Producte der Explosion sind nach Ansicht einiger Forscher Stickstoff und Joddampf; nach Marchand Stickstoff, Joddampf und Jodammonium; Bunsen dagegen behauptet, dass Stickstoff und Jodwasserstoff entstehe, welch' letzterer dann weiter in seine Elemente zerfällt. In Berührung mit Chlor oder Bromdampf explodiert der Jodstickstoff auch ⁶⁾, ebenso in ozonhaltiger Luft ⁷⁾. Unter kaltem Wasser zersetzt er sich langsam (Manche), auf 50 — 60° C. erwärmt dagegen schnell, während die Zersetzung in siedendem Wasser explosionsartig ist. In kaltem Wasser verhindert die Gegenwart von Ammoniak seine Zersetzung, während ätzende Alkalien sie befördern. Eine Lösung von Wasserstoffhyperoxyd zersetzt ihn derart, dass sich Sauerstoff,

¹⁾ Playfair, Ann. d. Chem. 78, 240.

²⁾ Schwartzbach, Diese Berichte 8, 1232.

³⁾ Neues Handwörterbuch der Chemie von Fehling.

⁴⁾ Chem. Centralblatt 1877, 651.

⁵⁾ Flückiger, Diese Berichte 8, 1619.

⁶⁾ Champion und Pellet, Compt. rend. 75, 210, 712.

⁷⁾ Jonglet, Compt. rend. 70, 53; Chem. Centralbl. 1870, 211.

wenig Stickstoff, Jodwasserstoff, Jodammonium, freies Jod und Spuren von Jodsäure bilden ¹⁾).

Wenn Jodstickstoff und Jodmethyl auf einander wirken, so entsteht eine grüne, krystallinische Verbindung, welche $N(CH_3)_4J_5$, Tetramethylammoniumpentajodid, ist; verläuft diese Reaction in Gegenwart von Ammoniak, so entsteht ein rother, krystallinischer Körper, der eine Verbindung von Tetramethylammoniumjodid mit Jodoform ist ²⁾).

Aus alldem geht schon genügend hervor, dass der chemische Charakter des Jodstickstoffs bei weitem noch nicht aufgeklärt ist. Die bereits citirten Daten sind zwar ziemlich zahlreich, bestätigen jedoch grösstentheils nur den explosiven Charakter und beschreiben die verschiedenen Darstellungsweisen des Jodstickstoffs.

Entschlossen, den chemischen Charakter des Jodstickstoffs zu studiren, wählte ich nach zahlreichen Versuchen denjenigen Jodstickstoff, welcher entsteht, wenn man zu einer concentrirten Lösung von Jod in Jodkalium wässriges Ammoniak zusetzt. Die Darstellung ist sehr einfach. Zu einer concentrirten Jodkaliumlösung setzt man solange Jod, bis die Lösung beinahe damit gesättigt ist, und nachher noch Ammoniak in grossem Ueberschusse.

Der so dargestellte Jodstickstoff ist ein sehr zartes feines Pulver. Es scheint mir nicht überflüssig, kurz zu erwähnen, wie ich den Jodstickstoff reinigte. Nach eigener Erfahrung ist das Waschen mit kaltem Wasser nicht rathsam, weil, wenn der grosse Ueberschuss von Ammoniak entfernt ist, der Jodstickstoff von Wasser zersetzt wird, was man an der gelben, von ausgeschiedenem Jod herrührenden Färbung des ablaufenden Waschwassers deutlich sieht. Das Ammoniak muss man aber natürlich gänzlich entfernen, denn die Bestimmung des Stickstoffs würde sonst illusorisch. Nach vielen Versuchen habe ich endlich gefunden, dass man mit einer wässrigen Lösung von Chlornatrium oder Natriumsulfat, welche von den genannten Salzen wenigstens 1 pCt. enthält, ohne merkliche Zersetzung auswaschen kann. Ich habe nun das Natriumsulfat gewählt, und zwar aus dem Grunde, weil bei Verwendung von Natriumchlorid die Analyse des Jodstickstoffs durch die anhaftende Lösung von Natriumchlorid complicirter geworden wäre.

Man kann gar nicht daran denken, die Analyse eines so explosiven Körpers, wie der Jodstickstoff ist, auf dem gewöhnlichen Wege vorzunehmen. Es ist die Möglichkeit nicht vorhanden, das Material zu trocknen und ein bestimmtes Quantum davon zur Analyse abzuwägen, denn bekanntlich explodirt der Jodstickstoff unter Umständen schon durch einen leisen Luftzug. In solchen Fällen müssen wir uns

¹⁾ Schönbein, Journ. f. prakt. Chem. 84, 401.

²⁾ Poggendorf's Ann. 119, 421; Chem. Centralbl. 1864, 577.

auf die Bestimmung der Producte beschränken, welche entweder bei der Darstellung oder bei der Zersetzung der betreffenden Körper entstehen. Aus den relativen Mengen dieser Producte kann man dann auf die Zusammensetzung der betreffenden Körper schliessen.

Demgemäss habe ich nun zuerst die Entstehungsverhältnisse aufzuklären versucht. Auf qualitativem Wege habe ich mich überzeugt, dass bei der Einwirkung von Jod auf Ammoniak ausser Jodstickstoff und Ammoniumjodid keine anderen Körper entstehen.

Quantitativ habe ich die Reaction folgendermaassen festgestellt:

Eine abgewogene Menge Jodkalium wurde in wenig Wasser gelöst und zu der Lösung eine abgewogene Menge Jod zugesetzt. Nach vollständiger Lösung setzte ich überschüssiges Ammoniak zu. Die Flüssigkeit wurde von Jodstickstoff abfiltrirt und der Niederschlag mit Natriumsulfatlösung gewaschen. Da bereits durch qualitative Versuche festgestellt wurde, dass bei der Reaction nur Jodstickstoff und Ammoniumjodid entsteht, hielt ich es für genügend, zu bestimmen, welcher Antheil des angewendeten Jods in Ammoniumjodid und welcher in Jodstickstoff verwandelt wurde. Hierzu bestimmte ich das Jod sowohl im Ammoniumjodid, wie im Jodstickstoff als Jodsilber. Beistehend gebe ich die Daten von zwei Versuchen.

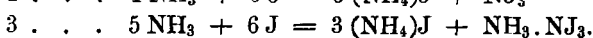
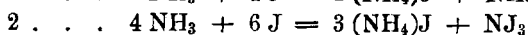
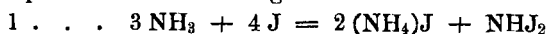
Versuch I.

Abgewogenes Jodkalium	1.0000 g }
» Jod	0.4398 » }
Gefunden in Jodstickstoff . . J	0.2190 »
» » $(\text{NH}_4)\text{J} + \text{KJ} \dots \text{J}$	0.9846 »
Davon kommt ab das Jod in 1 g KJ	0.7650 »
<hr/>	
Bleibt Jod in $(\text{NH}_4)\text{J}$	0.2196 g.

Versuch II.

Abgewogenes Jodkalium	1.0000 g }
» Jod	0.5341 » }
Gefunden in Jodstickstoff . . J	0.2665 »
» » $(\text{NH}_4)\text{J} + \text{KJ} \dots \text{J}$	1.0313 »
Davon ab das Jod in 1 g KJ	0.7650 »
<hr/>	
Bleibt Jod in $(\text{NH}_4)\text{J}$	0.2663 g.

Aus diesen Daten ist ersichtlich, dass die eine Hälfte des Jods zu Jodstickstoff, die andere zu Jodammonium wurde. Dieser Thatsache entsprechen drei Gleichungen:



Welche von diesen drei Gleichungen die richtige ist, darüber giebt die Analyse des Jodstickstoffs Aufklärung. Den Jodstickstoff analysirte ich wie folgt:

Frisch bereiteten Jodstickstoff zersetzte ich durch schweflige Säure von bekanntem Titer. Die so erhaltene Lösung brachte ich auf ein bestimmtes Volum und bestimmte in einem Theile die überschüssige schweflige Säure, im anderen das Jod, im dritten das Ammoniak.

In einem Falle z. B. zersetzte ich den Jodstickstoff mit 100 ccm Schwefligsäure-Lösung, deren Titer so eingestellt war, dass 100 ccm davon 62 ccm $\frac{1}{10}$ -Jodlösung entsprachen, und verdünnte dann auf 250 ccm.

50 ccm der Lösung verbrauchten 0.4 ccm.

250 ccm daher 2 ccm $\frac{1}{10}$ -Jodlösung.

Verwendet wurden im Ganzen 100 ccm Schwefligsäure-Lösung, entsprechend 62 ccm $\frac{1}{10}$ -Jodlösung. An der Reaction nahm daher eine $62 - 2 = 60$ ccm $\frac{1}{10}$ -Jodlösung entsprechende Menge schwefliger Säure Theil, was dem Gewichte nach: 0.246 g schwefliger Säure entspricht.

In 50 ccm der Lösung bestimmte ich das Ammoniak nach üblicher Methode, durch Uebersättigen mit Kalilauge und Abdestilliren des Ammoniaks. Zur Bindung des Ammoniaks in der Vorlage verbrauchte ich ca. 3 ccm $\frac{1}{10}$ -Salzsäure, was in 250 ccm 0.0255 g Ammoniak, resp. 0.021 g Stickstoff entspricht.

In 50 ccm bestimmte ich das Jod als Jodsilber und fand in 250 ccm 0.3922 g Jod resp. 0.3953 g Jodwasserstoff.

Aus den Zahlenwerthen der Analyse ersieht man, dass die die Reaction bewirkende schweflige Säure, der gebildete Jodwasserstoff und das Ammoniak in folgendem molecularen Verhältniss zu einander stehen:



andererseits aber, dass im analysirten Jodstickstoff das Jod und der Stickstoff in beistehendem Atomverhältniss zugegen sind:



In diesem Falle ist also von den früher bei der Bildung des Jodstickstoffs aufgestellten drei Gleichungen die erste die richtige, und demgemäss entspricht der von mir untersuchte Jodstickstoff dem Bineau'schen, dessen Zusammensetzung durch die Formel NHJ_2 ausdrückbar ist.

Nachdem nun die Zusammensetzung des Jodstickstoffs aufgeklärt war, konnte ich meinem eigentlichen Studium, den chemischen Charakter dieses interessanten Körpers zu erforschen, näher treten.

Zuerst wollte ich die Wirkung von Jodstickstoff und Kaliumhydroxyd auf einander studiren, da es mir als zweifelhaft erschien, dass die Reaction ebenso vorginge, wie zwischen freiem Jod und Kaliumhydroxyd¹⁾.

¹⁾ Gmelin-Kraut, Handb. d. anorg. Chem., VI. Aufl.

Es ist bekannt, dass im Ammoniak nach Umständen ein oder mehrere Wasserstoffatome durch Metall, beispielsweise durch Kalium oder Natrium ersetzbar sind; es scheint aber auch nicht unmöglich zu sein, dass der Stickstoff, von welchem Elemente wir wissen, dass es sich mit den Elementen von negativem Charakter zu stark Säure bildenden Körper verbindet, mit dem Jod vielleicht auch ähnlich charakterisirte Körper bilde, deren Wasserstoffatome dann naturgemäss durch Metalle ersetzbar wären.

Da meine Versuche mit Kaliumhydroxyd zu keinen solchen Ergebnissen führten, von welchen eine Folgerung auf den Verlauf des Processes zu ziehen möglich wäre, versuchte ich, ob es vielleicht nicht günstiger wäre, die Reaction mit anderen Metallverbindungen zu studiren. Von dem Gedanken geleitet, dass das Silber mit Jod eine ausserordentlich beständige Verbindung eingeht und daher vielleicht auch mit dem Atomcomplexe NJ_2 , welcher im Jodstickstoff enthalten ist, stellte ich Versuche mit Silberoxyd an.

Wenn ich nun zu Jodstickstoff, der in Wasser suspendirt sich befand, Silberoxyd-Pulver zusetzte, wurde der feinpulverige Jodstickstoff nach kurzer Zeit flockig. Um zu wissen, ob eine Reaction vorgegangen sei, beseitigte ich das überschüssige Silberoxyd mit einem grossen Ueberschuss von Ammoniak. Nach Filtriren und Auswaschen des Niederschlages konnte ich noch immer in demselben Silber nachweisen, welches unbedingt ein Bestandtheil des Niederschlages war, denn das überschüssige Silberoxyd war ja mit dem ammoniakhaltigen Waschwasser sicher fortgeführt worden. Diesen Versuch habe ich nun wiederholt ausgeführt, und zwar später mit dem Unterschiede, dass ich statt fertigen Silberoxyds eine ammoniakalische Lösung von Silbernitrat benutzte. Nach Verlauf des Processes, nach etwa $\frac{1}{4}$ Stunde, goss ich die Flüssigkeit vom Niederschlage ab. Das Auswaschen des Niederschlages mit eiskaltem Wasser gelingt nur durch Decantation, denn auf dem Filter in Berührung mit Wasser zersetzt sich die Verbindung unter Ausscheidung von Jod, besonders wenn sie sich erwärmt, was am Filter nicht zu umgehen ist; bei der Decantation aber geht das Auswaschen so schnell, dass man die Quantität des ausgeschiedenen Jods gar nicht messen kann.

Wenn man den schwarzen silberhaltigen Körper vorsichtig trocknet, explodirt er beim Erwärmen, ebenso durch Schlag oder Reibung. Nach der Explosion bleibt Jodsilber und freies Jod zurück. Da der Körper ebenso explosiv ist wie der Jodstickstoff selbst, war es nicht rathsam, ihn behufs Analyse auf die Waage zu bringen. Um seine Zusammensetzung zu erforschen, blieb mir der einzige Weg übrig, solche Reactionen zu suchen, aus welchen man auf die Zusammensetzung Schlüsse ziehen kann.

Unter Wasser erwärmt, zersetzt sich der Körper, wobei Jodsilber und freies Jod sich ausscheiden und unter Aufbrausen Stickstoff sich entwickelt. Verdünnte Säuren bewirken dieselbe Zersetzung.

Einstweilen habe ich nun seinen Silber- und Jodgehalt, auf obige Reaction gegründet, wie folgt bestimmt.

Die frisch bereitete Silberverbindung wurde in einem Fractionirkolben mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Von dem ausgeschiedenen Silberjodid habe ich das Jod durch Destillation getrennt, wobei die Joddämpfe in Jodkalilösung aufgefangen wurden. Im Destillate wurde dann das Jod mit $\frac{1}{10}$ -Natriumthiosulfat titirt, das Jodsilber aber nach Gewicht bestimmt.

In einem Versuche waren z. B. die Daten folgende: Im Destillate wurden zum Titiren des Jods verbraucht:

35.5 ccm $\frac{1}{10}$ -Natriumthiosulfat.

Dies entspricht: $35.5 \times 0.127 = 0.4508 \text{ g J}$

Das Gewicht vom AgJ 0.8322 g

Dieses enthält 0.4496 » J

und 0.3826 » Ag

Das Jod ist also zusammen . . 0.9004 ».

In einem anderen Falle verbrauchte ich:

29.9 ccm $\frac{1}{10}$ -Natriumthiosulfat.

Dieses entspricht: $29.9 \times 0.127 = 0.3797 \text{ g J}$

Das Gewicht von AgJ 0.7051 g

Dieses enthält 0.3809 » J

und 0.3241 » Ag

Das gesammte Jod ist also . . 0.7606 ».

Wenn man nun die gefundenen Zahlenwerthe durch die entsprechenden Atomgewichte dividirt, findet man, dass das Atomverhältniss zwischen Silber und Jod in allen zwei Fällen ist:

$$\text{Ag} : \text{J} = 1 : 2,$$

dass also in dem Körper auf ein Atom Silber zwei Atome Jod entfallen.

Da die Resultate bei sämmtlichen Versuchen dieselben waren, musste ich annehmen, dass ich mit einem einheitlichen Körper zu thun hatte.

Es war nun mein Bestreben, eine Methode zu suchen, mit Hülfe deren alle Bestandtheile des Körpers in einem Versuche festzustellen wären, denn die Analyse konnte ja nicht mit abgewogenen Mengen durchgeführt werden, daher natürlich die Resultate auch nicht in Procenten ausdrückbar sind. Die Bestandtheile aber, welche in Grammen aus verschiedenen Mengen des Versuchsmaterials bestimmt wurden, konnten naturgemäss mit einander nicht verglichen werden.

Um die Menge des Silbers, Jods und Stickstoffs zu bestimmen, könnte man zwar die schon früher erwähnte Reaction benutzen; man müsste nämlich ausser dem Silber und Jod noch den Stickstoff eudiometrisch messen. Diese Methode habe ich deshalb nicht gewählt, weil bei der Zersetzung mit Säuren ein kleiner Theil des Stickstoffs immer als Ammoniumsalz in Lösung geht. Den Stickstoff aus dieser zu bestimmen, ist — in Folge seiner kleinen Menge — nicht ganz sicher und würde die Methode auch sehr langwierig machen.

Sehr gut kann man zur Bestimmung der drei erwähnten Bestandtheile die Reaction benutzen, welche in alkalischer Flüssigkeit bei der Reduction eintritt.

Als ich nämlich den silberhaltigen Körper, welcher in Wasser suspendirt war, mit Natriumamalgam reducirte, schied sich metallisches Silber ab, das Jod blieb als Natriumjodid in Lösung und der Stickstoff entwich beim Kochen als Ammoniak. Um die Analyse durch die Bildung von Silberamalgam nicht verwickelt zu machen, benutzte ich nun später bei meinen Versuchen statt Natriumamalgam Aluminiumspäne zur Reduction.

Das Verfahren war folgendes:

In einem Fractionirkolben versetzte ich Jodstickstoff mit überschüssigem ammoniakalischem Silbernitrat. Nach einer Viertelstunde, in welcher Zeit der Kolben öfters umgeschwenkt wurde, goss ich die Lösung vom Niederschlage ab und wusch den Niederschlag durch Decantation mit eiskaltem Wasser so lange aus, bis das überschüssige Silbernitrat völlig entfernt war. Hierauf warf ich zum Niederschlage in dem Kolben soviel Aluminiumspäne, als zur Reduction des Silbers sicher genug waren. Dann füllte ich den Kolben bis zu Dreiviertel seines Inhalts mit Wasser und verband ihn mit einem Liebig'schen Kühler, welcher mit einer Vorlage ausgerüstet war. Die Vorlage enthielt eine abgemessene Menge titrirter Salzsäure. In den so vorbereiteten Kolben warf ich nun Stücke von Natriumhydroxyd und verstopfte seinen Hals mit einem gut schliessenden Kork. Bei solchem Vorgange konnte kein Ammoniakverlust eintreten.

Sobald die Gasentwicklung aufgehört hatte, destillirte ich von der Flüssigkeit $\frac{2}{3}$ ab. In der Vorlage wurde dann der Ueberschuss von Salzsäure mit $\frac{1}{10}$ -Kalilauge zurücktitirt.

Von dem Silber, welches sich in dem Kolben befand, wurde die Flüssigkeit durch Filtration getrennt und das Jod aus der Lösung mit Silbernitrat ausgeschieden, um es als Jodsilber zu bestimmen.

Das Silber konnte nicht als solches gewogen werden, da das Aluminium immer Metalle enthält (Eisen, Mangan etc.), die in Lauge unlöslich sind und so das Gewicht des Silbers vermehrt hätten. Ich löste nun das Silber, Eisen etc. vom Filter mit Salpetersäure und bestimmte das Silber in der Lösung als Chlorsilber.

In einem Falle waren die Resultate der Analyse folgende:

In der Vorlage war zur Bindung des Ammoniaks 50 ccm $\frac{1}{10}$ HCl
zur Rückmessung des Salzsäure-Ueberschusses

wurden verbraucht 11.4 » $\frac{1}{10}$ HCl

bleibt zur Bindung von Ammoniak 38.6 ccm $\frac{1}{10}$ HCl

Diesem entspricht: $\frac{38.6 \times 0.0014}{14} = 0.00386$ Atome Stickstoff.

Das Gewicht von AgJ war 1.8520 g.

Diesem entspricht: $\frac{1.8520 \times 126.5}{234.2 \times 126.5} = 0.007907$ Atome Jod.

Das Gewicht von AgCl war 0.5648 g, was

$\frac{0.5648 \times 107.7}{143.1 \times 107.7} = 0.003947$ Atomen Silber

entspricht.

In einem anderen Falle waren die Resultate folgende¹⁾:

Zur Bindung des Ammoniaks war in der Vorlage 30 ccm $\frac{1}{10}$ HCl
zur Rückmessung des Salzsäure-Ueberschusses

wurden verbraucht 13.7 » $\frac{1}{10}$ HCl

bleibt zur Bindung des Ammoniaks 16.3 ccm $\frac{1}{10}$ HCl

Diesem entspricht: $\frac{16.3 \times 0.0014}{14} \times 100 = 1.63$ Atome Stickstoff.

Das Gewicht vom AgJ war 0.8068 g, was

$\frac{0.8068 \times 126.5}{234.2 \times 126.5} \times 1000 = 3.44$ Atomen Jod

entspricht.

Das Gewicht vom AgCl war 0.2403 g.

Diesem entspricht: $\frac{0.2403 \times 107.7}{143.1 \times 107.7} \times 1000 = 1.66$ Atome Silber.

Aus den Zahlenwerthen des Versuches kann man leicht ersehen,
dass in der silberhaltigen Verbindung die gesuchten Bestandtheile "in
dem Verhältnisse stehen:

Ag : N : J = 1 : 1 : 2.

Die nächstliegende Frage ist nun, wie ist die Verbindung con-
stituirt? Nach vielen vergeblichen Versuchen, die Frage zu beantworten,
fand ich endlich eine Reaction, welche die Constitution der Verbindung
etwas erhellt. Es ist nämlich, wie wir aus Folgendem sehen werden,
in der Verbindung das Silber durch andere Metalle ersetzbar.

Wenn man die Verbindung mit einer Lösung von Kalium- oder
Natriumcyanid behandelt, scheidet sich Silbercyanid ab, und man
kann in der Lösung die entsprechende Kalium- resp. Natriumverbin-
dung nachweisen.

¹⁾ In diesem Beispiele sind die Atomverhältnisszahlen mit 1000 multi-
plicirt, um die Zahlen übersichtlicher zu machen.

Diese Verbindung in festem Zustande zu bekommen, waren alle Bemühungen erfolglos. Wenn ich die Lösung auf dem Wasserbade oder auch im Vacuum bei gewöhnlicher Temperatur eindampfte, konnte ich in der trockenen Masse keine Spur mehr von der Verbindung nachweisen. Beim Eindampfen blieb ein Theil des Jods als Jodid zurück, ein anderer Theil dagegen schied sich als freies Jod aus.

Mit den Cyaniden der alkalischen Erdmetalle war ich auch nicht glücklicher. Die Cyanide der übrigen Metalle sind zur Ausführung dieser Reaction nicht geeignet, da sie alle unlöslich sind und man sie deshalb nicht mit der auch unlöslichen Silberverbindung in innige Berührung bringen kann. Unter solchen Umständen blieb nichts anderes übrig, als die aus den Cyaniden der Alkalimetalle bereiteten Verbindungen wieder in die Silberverbindung zurückzuverwandeln und dann diese der Analyse zu unterwerfen, denn wenn diese Verbindungen wirklich existiren, wie sie aus der Silberverbindung durch Wechselzersetzung entstanden, so müssen sie durch ammoniakalische Silberlösung wieder in die ursprüngliche Silberverbindung übergehen, wenn sie in der Lösung noch nicht zersetzt sind.

Demgemäss verfuhr ich nun so, dass ich die frisch bereitete Silberverbindung mit dem Cyanid desjenigen Metalles versetzte, dessen Jodstickstoffverbindung ich eben darstellen wollte. (Die Cyanide, ausgenommen das Cyankalium, wurden immer frisch bereit.) Damit nach der Zersetzung in der Lösung kein Silbercyanid bleibe, welches bekanntlich in den Cyaniden der alkalischen Metalle löslich ist, verwendete ich immer nur soviel von den Cyaniden, dass das Jodstickstoffsilber im Ueberschusse war. Aus der vom Cyansilber abfiltrirten Flüssigkeit schied ich nun wieder mit ammoniakalischer Silberlösung die ursprüngliche Silberverbindung aus und bestimmte in dieser das Silber und Jod nach dem Verfahren, wie es schon früher angegeben wurde.

Die Resultate sind folgende:

	I. mit KCy	II. mit NaCy	III. mit Ba(Cy) ₂
Gewogen: AgJ	0.1756	0.1734	0.2459 g
„ AgCl	0.0545	0.0536	0.0743 „

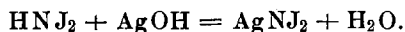
Aus den Zahlenwerthen der Analyse, nach bekannter Weise berechnet, geht hervor, dass das Atomverhältniss der beiden Bestandtheile auch jetzt dasselbe ist, wie es ursprünglich war:

$$\text{Ag} : \text{J} = 1 : 2.$$

Auf das Gesagte gestützt, kann man also behaupten, dass die Silberverbindung mit den genannten Cyaniden eine Wechselwirkung einging, und kann also die Verbindungen des Jodstickstoffs mit Kalium, Natrium und Baryum als existirende betrachten.

Da aber das Silber in dem Silberoxydammoniak durch obengenannte Metalle — nach meinem Wissen — nicht ersetzbar ist, kann

das Silber in den Jodstickstoff nur so eintreten, dass es mit dem Wasserstoff in der Verbindung den Platz tauscht. Die Bildung des Jodstickstoffsilbers aus dem hypothetischem Silberhydroxyd und aus Jodstickstoff könnte man also durch die Gleichung erklären:



Aus der Kaliumverbindung versuchte ich auch die Bleiverbindung darzustellen. Mit Bleinitrat oder Bleiacetat in neutraler Lösung geht die Wechselwirkung wahrscheinlich vor sich, was ich aus der That-sache folgerte, dass beim Versetzen der Lösung ein viel hellerer Niederschlag entstand, als das Bleijodid zu sein pflegt. Dieser Niederschlag nimmt beim Auswaschen eine blaue Farbe an, welche wieder heller und heller wird, und zuletzt verwandelt er sich in gewöhnliches gelbes Bleijodid. Hieraus ersieht man schon, dass, wenn auch die Bleiverbindung existirt, man sie wegen ihrer leichten Zersetzbareit nicht näher untersuchen kann. Beim Erwärmen scheidet sich auch in diesem Falle Jod aus und Bleijodid bleibt zurück.

Man könnte zwar auch in nassem Zustande, wie ich es mit der Silberverbindung gethan, die relativen Mengen der einzelnen Bestandtheile bestimmen, jedoch steht dieser Bestimmung im Wege, dass die Kaliumverbindung nur in Lösung zu bekommen ist; in der Lösung ist aber stets von der Zersetzung der Metalicyanide herrührender Cyanwasserstoff vorhanden, welcher mit dem vorhandenen Blei unlösliches Cyanid giebt. Dieses ist nicht so einfach wie das Silbercyanid mit Ammoniak wegzuschaffen.

Wenn ich den Jodstickstoff selbst mit alkalischer Bleilösung zersetzte, bildete sich ebenfalls diese, ihre Farbe wechselnde Verbindung. Da aber die Reaction verhältnissmässig langsam war, zersetzte das überschüssige Kaliumhydroxyd auch das gebildete Jodstickstoffblei. Und so konnte ich auch bei diesem Versuche die Verbindung nicht in solchem Zustande bekommen, dass ich zur Bestimmung ihrer Zusammensetzung hätte schreiten können.

Da die Existenz der Kaliumverbindung als bewiesen zu betrachten ist, so versteht man jetzt, warum sich nicht bei der Zersetzung des Jodstickstoffs mit Kalilauge das Jodid und Jodat streng in dem Verhältnisse bilden, wie es bei der Reaction zwischen Kaliumhydroxyd und Jod der Fall ist. In ersterem Falle bildet sich nämlich zuerst Jodstickstoffkalium, welches dann weitere Zersetzung erleidet, und erst das aus ihm ausgeschiedene Jod wirkt auf die Lauge so ein, dass Jodid und Jodat gebildet wird.

Um diese Behauptung zu bekräftigen, suchte ich den Jodstickstoff mit einer sehr verdünnten, kalten Kalilauge zu zersetzen. Bei diesem Versuche konnte man im Filtrate noch oft das Vorhandensein des Jodstickstoffkaliums durch Zusatz von ammoniakalischem Silbernitrat

constatiren, besonders wenn Jodstickstoff im Ueberschusse blieb. Leider war es nicht möglich, die Verbindung in zur Analyse genügender Menge zu bekommen.

Das Resultat meiner Versuche kann ich kurz in Folgendem zusammenfassen:

In dem Jodstickstoff kann der Wasserstoff durch Silber ersetzt werden. Die Verbindung kann nach den bisher gültigen Ansichten als Jodimid aufgefasst werden, in welchem der Wasserstoff durch Silber ersetzt ist.

Die chemische Zusammensetzung des Jodstickstoffsilbers ist also durch die Formel AgNJ_2 ausdrückbar.

Den chemischen Charakter des Jodstickstoffs kann man sich nun auf zweierlei Weise erklären. Der Umstand, dass in seiner Silberverbindung das Silber durch Kalium ersetzbar ist, beweist für sich allein noch nicht viel, denn es ist ja bekannt, dass die Metalle sowohl in den Laugen, wie auch in Salzen gegenseitig ersetzbar sind.

Wenn man aber in Betracht zieht, dass der Stickstoff mit Wasserstoff oder mit einem anderen positiven Radical stets laugenartige, mit Sauerstoff aber stets säureartige Verbindungen eingeht, so liegt die Vermuthung sehr nahe, dass es mit dem Jod, einem der energischsten negativen Elemente, auch eine Verbindung von Säurecharakter eingehe. Das Azoimid ist doch auch als eine Verbindung von Säurecharakter zu betrachten, in welcher der Stickstoff mit sich selbst, nämlich mit der Azogruppe, combinirt ist. Wirklich kann man zwischen dem Jodstickstoff und Azoimid eine Analogie ersehen: beide enthalten die zweiwerthige Gruppe HN und die stark negative zweiwerthige Azogruppe (N_2), respective die J_2 -Gruppe.

Der Jodstickstoff von der Formel HNJ_2 steht also — aller Wahrscheinlichkeit nach — näher den Säuren als den Basen. Es ist jedoch auch in Betracht zu ziehen, dass zwischen den Säuren und Basen viele den Uebergang bildende Körper aufzunehmen sind, ebenso wie zwischen den Metallen und den negativen Elementen. Der Jodstickstoff HNJ_2 gehört vielleicht auch zu diesen.

Die Versuche habe ich in dem II. chemischen Institut der Königl. ungar. Universität zu Budapest ausgeführt.