

**294. P. und M. M. Richter: Die Quecksilberoxydulchromate.**  
(Eingegangen am 28. Juni; vorgetragen in der Sitzung von M. M. Richter.)

Die bis jetzt beschriebenen Verbindungen des Quecksilberoxyduls mit der Chromsäure sind

das normale Salz  $\text{Hg}_2\text{CrO}_4$  und

das dreiviertelsaure Salz  $4\text{Hg}_2\text{O}, 3\text{CrO}_3$  (?)

Das erstere Salz wird aus Quecksilberoxydulnitrat und Kaliumbichromat, das letztere aus Quecksilberoxydulnitrat und Kaliummonochromat dargestellt <sup>1)</sup>.

Wir versuchten die letztere Verbindung herzustellen, gelangten jedoch stets zu dem normalen Salz, gleichgültig ob die Fällung kalt oder warm vorgenommen wurde. Die Existenz dieses Salzes ist daher völlig in Abrede zu stellen. Der Grund, warum Gmelin zu der Formel  $4\text{Hg}_2\text{O}, 3\text{CrO}_3$  gelangte, ist wohl darin zu suchen, dass ihm nicht reine Materialien zur Verfügung standen, vornehmlich reines Quecksilberoxydulnitrat: dieses enthält oft salpetrigsäures Salz, welches auf die Chromsäure reducierend einwirkt.

Ein Drittel chromsaures Quecksilberoxydul,  
 $3\text{Hg}_2\text{O}, \text{CrO}_3$ .

Das einfach chromsaure Quecksilberoxydul ändert bei Einwirkung von Alkalien seine rothe Farbe in eine schwarze <sup>2)</sup> um, indem ihm Chromsäure entzogen wird. Dieser schwarze, bisher noch nicht untersuchte Körper wurde von uns mit in den Kreis der Beobachtung hineingezogen. Die Untersuchung führte zu der Formel  $3\text{Hg}_2\text{O}, \text{CrO}_3$ , dem eindrittelchromsauren Quecksilberoxydul.

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
$3\text{Hg}_2\text{O}$	92.55	92.97	92.63 pCt.
$\text{CrO}_3$	7.45	7.20	7.05 »
	<u>100.00</u>	<u>100.17</u>	<u>99.68 pCt.</u>

Das Salz besitzt gewöhnlich eine schwarze Farbe, die sich beim Trocknen in höherer Temperatur unter Entweichen von Quecksilber in eine dunkelgrüne oft schwarzbraune umändert, es ist löslich in Salpetersäure; Salzsäure verwandelt es in Quecksilberchlorür, auch aus salpetersaurer Lösung fällt Salzsäure Quecksilberchlorür.

War krystallinisches chromsaures Quecksilberoxydul angewandt, so tritt es gleichfalls krystallinisch in Säulenform auf.

<sup>1)</sup> Gmelin, dessen Handbuch.

<sup>2)</sup> Darby, Ann. Chem. Pharm. 65, 204.

Der schwarze Niederschlag, welchen Gmelin <sup>1)</sup> aus seinem Salze  $4\text{Hg}_2\text{O}$ ,  $3\text{CrO}_3$  durch Behandeln mit Ammoniak erhielt, und welcher mit dem unsrigen identisch sein müsste, enthielt nach ihm die Hälfte des Chroms als Chromoxyd. Da in dem vom normalen Salz abgeleiteten schwarzen Niederschlag sich kein Chromoxyd befindet, seine Analyse vielmehr zu der naturgemässen Formel  $3\text{Hg}_2\text{O}$ ,  $\text{CrO}_3$  führt, so ist auch hier wieder unschwer zu erkennen, dass Gmelin bei der Bereitung des  $4\text{Hg}_2\text{O}$ ,  $3\text{CrO}_3$  nicht reine Materialien zu Gebote standen, und er so einen Körper bekam, von dem er selber sagt, dass er der zersetzenden Kraft des Lichtes nicht zu widerstehen vermag und höchst wahrscheinlich als ein Gemenge anzusehen sei.

Da die Quecksilberoxydulsalze bei Einwirkung von Ammoniak mehrere schwarze Verbindungen liefern, in welchen sich die Amidgruppe  $\text{NH}_2$  befindet und dieses Salz durch Einwirkung von Ammoniak dargestellt war, so lag der Gedanke nahe, auch in dieser Verbindung die Amidgruppe anzunehmen.

Es konnte jedoch beim Kochen des Salzes mit Aetzkali kein Ammoniak wahrgenommen werden, auch gab das chromsaure Quecksilberoxydul bei Einwirkung von Aetzkali gleichfalls den schwarzen Körper, welcher derselben Zusammensetzung, nämlich  $3\text{Hg}_2\text{O}$ ,  $\text{CrO}_3$ , entsprach wie der mittelst Ammoniak dargestellte.

Wie beim Quecksilberoxyd, von welchem gleichfalls das ein drittelchromsaure Salz  $3\text{HgO}$ ,  $\text{CrO}_3$  bekannt ist, scheint auch beim Quecksilberoxydul das eindrittelsaure Salz das einzig basische zu sein.

Das Quecksilberoxydulchromat verhält sich also in diesem Falle wie das Bleichromat, beiden wird durch Alkalien Zweidrittel der Chromsäure entzogen.

Die Einwirkung des Ammoniaks allgemein auf Metallchromate ist nun in sofern beachtenswerth, als das Ammoniak einmal Chromsäure entziehend wirkt, das andere mal als solches in die chromsaure Verbindung eintritt, z. B.  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4 + 2\text{NH}_3$ ;  $\text{CdCrO}_4 + 2\text{NH}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$  u. s. w. — und diese Einwirkung nicht experimentel untersucht zu werden braucht, sondern schon im Voraus gesetzmässig bestimmt ist.

Dieses von einander abweichende Verhalten der Chromate wird völlig klar gelegt, wenn man die Einwirkung des Ammoniaks auf die betreffenden Metalloxyde näher ins Auge fasst.

Ammoniak ist bekanntlich ein gutes Lösungsmittel für verschiedene Metallhydroxyde, so für das  $\text{Co}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  u. s. w., während wieder andere Hydroxyde  $\text{Fe}_2(\text{OH})_6$  u. s. w. in ihm unlöslich sind. Nimmt man diese Erscheinung zur Hülfe, so lassen sich

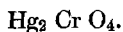
<sup>1)</sup> Gmelin, dessen Handbuch.

für die Bildung resp. Nichtbildung der Metallchromat-Ammoniakverbindungen folgende Gesetze aufstellen:

I. »Die in Ammoniak löslichen Metallhydroxyde gehen als chromsaure Metalloxyde mit Ammoniak gut krystallisierbare Salze ein; das Ammoniak ist nicht als chromsaures Ammonium, sondern als solches in den Salzen enthalten.«

II. »Die in Ammoniak unlöslichen Metallhydroxyde können als chromsaure Metalloxyde mit Ammoniak keine Verbindungen eingehen; das Ammoniak wirkt vielmehr Chromsäure entziehend unter Bildung von chromsaurem Ammonium.«

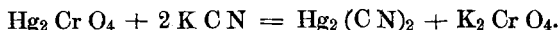
Da nun die Hydroxyde des Cu, Ni, Co, Ag, Zn und Cd in Ammoniak löslich sind, so existiren auch die betreffenden Ammoniakverbindungen ihrer Chromate und entgegengesetzt sind Ammoniakverbindungen der Pb, Fe, Hg, Au, Pt, Bi, U, Ce, Di, La Chromate nicht möglich, wegen der Unlöslichkeit ihrer Hydroxyde in Ammoniak.



Die Zersetzungen, welche das normale Salz erleidet, sind oft sehr verwickelter Natur; es entstehen Verbindungen, deren Constitution meistens nicht aufzuklären ist, da sich stets Zwischenprodukte bilden. Cyankalium wirkt lösend auf das  $\text{Hg}_2 \text{CrO}_4$ .



Diese Zersetzung tritt jedoch nur dann ein, wenn das Kaliumcyanid überschüssig vorhanden ist. Als Zwischenprodukt bildet sich das bisher noch unbekannte Quecksilbercyanür,



Es bildet einen dunkelgrünen, amorphen Niederschlag, der bei Zusatz von weiterem Cyankalium, längerem Stehen oder Kochen in Quecksilber und Quecksilbercyanid zerfällt. Dieses Salz konnte wegen seiner Unbeständigkeit nicht isolirt werden. Aus der Flüssigkeit, welche nunmehr einfach chromsaures Kali und Quecksilbercyanid enthält, krystallisirt das Doppelsalz  $3\text{Hg}(\text{CN})_2 + 2\text{K}_2\text{CrO}_4$  in Blättchen aus. Rammelsberg<sup>1)</sup> und Caillot<sup>2)</sup> stellten dieses Doppelsalz schon früher aus äquivalenten Mengen beider Salze dar.

Geuther<sup>3)</sup> erhielt es aus einer Lösung von chromsaurem Quecksilberoxydul in Kaliumquecksilbercyanid. Nach Poggiale<sup>4)</sup> sind die-

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 28, 217; Ann. Chem. Pharm. 84, 281.

<sup>2)</sup> Caillot und Podevin, Kastner Arch. d. Pharm. 5, 440.

<sup>3)</sup> Ann. Chem. Pharm. 106, 241.

<sup>4)</sup> Compt. rend. T. 23, 766.

selben nach der Formel  $K_2CrO_4 + 2Hg(CN)_2$  zusammengesetzt, während Rammelsberg und Darby<sup>1)</sup> die Formel  $2K_2CrO_4, 3Hg(CN)_2$  geben.

Das nach diesem dem Geuther'schen sehr ähnlichen Verfahren dargestellte Doppelsalz besitzt die Formel  $2K_2CrO_4, 3Hg(CN)_2$ .

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
2 $K_2O$	16.44	16.34	16.26 pCt.
2 $CrO_3$	17.53	17.86	17.73 »
3 Hg	52.41	52.30	52.38 »
6 CN	13.62	13.10	— »
	<hr/> 100.00	<hr/> 99.60	pCt.

Es ist hiermit ein weiterer Beitrag zur Constitution dieses Doppelsalzes geliefert, d. h. die Anschauungen Rammelsberg's und Darby's bezüglich der Zusammensetzung haben volle Bestätigung erhalten. Ob das Quecksilbercyanid auch mit den übrigen Alkalichromaten in ähnlicher Weise Doppelsalze zu bilden im Stande ist, wird Gegenstand unserer weiteren Untersuchung sein.

Das bei diesem Process auftretende fein zertheilte Quecksilber bildet ein schwarzes Pulver, welches, unter dem Mikroskop betrachtet, erst beim Verdunsten des Wassers zu kleinen Quecksilberkugeln zusammenfließt. Mit diesem fein zertheilten Quecksilber ist man im Stande reine Quecksilberspiegel herzustellen, indem man das feuchte schwarze Quecksilber auf eine Glasplatte aufträgt und das Wasser verdunsten lässt. Sie besitzen eine mehr blaue Farbe und stehen in Folge dessen den Zinnamalgamspiegeln bedeutend nach. In gleicher Weise wie mit Cyankalium verlaufen die Reaktionen mit Jod- und Bromkalium. Normales Quecksilberoxydulchromat mit einer Jodkaliumlösung übergossen, liefert analog dem Quecksilbercyanür das Quecksilberjodür als grünes Pulver. Durch überschüssiges Jodkalium wird hierauf das Quecksilberjodür in Quecksilber und Quecksilberjodid zerlegt, letzteres löst sich in dem Jodkalium zu dem Doppelsalz  $KJ, HgJ_2$ .

Bromkalium wirkt ähnlich, Fluorkalium erzeugt Verbindungen, welche sich den weiteren Beobachtungen durch ihre leichte Zersetzbarkeit entziehen.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 65, 204.