

### 111. W. Sievers: Ueber krystallisirte Halogenquecksilbersalze.

[Mittheilung aus dem Universitätslaboratorium des Professor Naumann zu Giessen.]

(Eingegangen am 24. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Anschliessend an die Arbeit von Stroman<sup>1)</sup> »Ueber krystallisiertes Quecksilberjodür und Quecksilberbromür« habe ich auf Veranlassung des Hrn. Professor Dr. A. Naumann durch Einwirkung der betreffenden Halogene auf Lösungen von Mercurinitrat bezw. Mercuronitrat die Salze: Mercuribromid, Mercurichlorid, Mercurochlorid und Mercurijodid ebenfalls dargestellt, in nachher beschriebener Weise.

Die Analysen dieser Salze wurden folgendermaassen ausgeführt. Zur Quecksilberbestimmung wurde das Mercuribromid und Mercurichlorid mit concentrirter Kalilauge auf dem Wasserbade erwärmt, und das gebildete Mercurioxyd in Salpetersäure gelöst. Die mässig verdünnte, etwas freie Säure enthaltende Lösung wurde mit Schwefelwasserstoff gesättigt, sodann mit Natriumcarbonat annähernd neutral gemacht und, nachdem sie sich vollständig geklärt hatte, vom Niederschlag abgegossen auf ein bei 100° getrocknetes und gewogenes Filter, welches mit Wasser ausgewaschen wurde, um die Säure zu entfernen. Der Schwefelwasserstoffniederschlag wurde nun mit concentrirter Natriumsulfidlösung, in welcher sich der freie Schwefel auflöst, einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, dann auf das nämliche Filter gebracht, längere Zeit mit Wasser ausgewaschen, bei 100° getrocknet und mit dem Filter gewogen. — Das Mercurochlorid wurde durch Erhitzen mit Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure in Mercurichlorid übergeführt und, nach Verdampfung der überschüssigen Säure, in diesem das Quecksilber bestimmt nach dem eben angegebenen Verfahren. — Das Mercurijodid wurde mit heisser Salpetersäure vom specifischem Gewicht 1.42 zersetzt, die Lösung stark mit Wasser verdünnt und das Quecksilber ebenfalls als Sulfid bestimmt in vorbeschriebener Weise.

Behufs der Halogenbestimmung wurde das betreffende Salz mit Magnesiumpulver und etwas Wasser auf dem Wasserbade erwärmt. Die gebildete Verbindung des Halogens mit dem Magnesium wurde von dem Magnesiumamalgam und unangegriffenem Magnesium durch Filtration und erschöpfendes Auswaschen getrennt, das Halogen in die Silberverbindung übergeführt und als solche gewogen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 2818.

## I. Mercuribromid.

Eine schwach salpetersaure Mercurinitratlösung vom specifischen Gewicht 1.197 wurde mit Brom im Ueberschuss versetzt und geschüttelt. Nach kurzer Zeit begann die Ausscheidung blättriger Krystalle von gelblicher Farbe. Diese Abscheidung erfolgt nur bei ganz bestimmter Concentration der Mercurinitratlösung. Bei dem ersten Versuch mit sehr concentrirter Lösung schied sich nichts aus. Erst als durch allmählichen Zusatz von Wasser die Lösung auf das specifische Gewicht 1.197 gebracht worden war, schieden sich Krystalle ab. Letztere wurden nach Absaugen der Mutterlauge mit einer Lösung von Mercurinitrat, wiederum vom specifischem Gewicht 1.197, erhitzt bis zur vollständigen Lösung. Beim Erkalten schieden sich nunmehr weisse Blättchen von tetragonalem Aussehen aus. Dieselben wurden auf einem Filter mit salpetersäurehaltigem Wasser, dann mit reinem Wasser gewaschen und getrocknet.

Bei der Analyse erwies sich der so erhaltene krystallisirte Körper als reines Mercuribromid:

I. 0.20094 g Substanz gaben 0.1317 g Quecksilbersulfid, entsprechend 0.1135 g Quecksilber.

II. 0.3805 g Substanz gaben 0.24505 g Quecksilbersulfid, entsprechend 0.2112 g Quecksilber.

III. 0.2115 g Substanz gaben 0.21779 g Bromsilber, entsprechend 0.0927 g Brom.

IV. 0.28888 g Substanz gaben 0.30165 g Bromsilber, entsprechend 0.1283 g Brom.

Hiernach hat man

	Gefunden		Ber. für HgBr <sub>2</sub>
Quecksilber	56.48	55.51	55.55 pCt.
Brom	43.83	44.41	44.44 »

Die Einwirkung von Brom auf Mercurinitrat erfolgt nach der Gleichung:



Die unterbromige Säure wurde folgendermaassen nachgewiesen: Die auch freies Brom enthaltende Lösung wurde mit Quecksilber geschüttelt, wodurch ein weisser Niederschlag entstand. Dieser war in Bromwasserstoffsäure theilweise löslich, theilweise unlöslich. Da nun der Niederschlag, der beim Schütteln von unterbromiger Säure mit Quecksilber entsteht, aus in Bromwasserstoffsäure löslichem HgO.HgBr<sub>2</sub> besteht, während Brom unter denselben Bedingungen in Bromwasserstoff unlösliches Quecksilberbromür bildet, so ist damit in der Lösung unterbromige Säure nachgewiesen und die Berechtigung der obigen Umsetzungsgleichung völlig dargethan.

Auch J. Spiller<sup>1)</sup> theilt im Anschluss an eine frühere Untersuchung über die unterbromige Säure mit, dass dieselbe auch bei der Einwirkung von Brom auf wässriges salpetersaures Quecksilberoxyd gebildet wird; nach seiner Beobachtung entsteht dabei nicht sofort ein Niederschlag.

Das Mercuribromid krystallisirt aus Mercurinitratlösung in Blättchen, aus Alkohol und Wasser dagegen in Nadeln. Während Loewig<sup>2)</sup> beobachtete, dass Mercuribromid aus Wasser in Blättchen krystallisirt, habe ich aus wässriger Lösung nur Nadeln bekommen. Ammoniak färbt das Mercuribromid gelb unter Bildung von Mercuriammoniumbromid; Kali- und Natronlauge färben es pomeranzengelb unter Bildung von Quecksilberoxyd. Beim Erhitzen schmilzt das krystallisirte Mercuribromid und sublimirt unzersetzt. Das Sublimat besteht ebenfalls aus kleinen Blättchen.

## II. Mercurichlorid.

In eine Mercurinitratlösung vom specifischen Gewicht 1.197 wurde Chlor bis zur Sättigung eingeleitet.

Es schieden sich Krystalle in feinen Nadeln ab. Nach Absaugung der Mutterlauge wurden dieselben durch öfteres Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt.

Bei der Analyse erwiesen sich die Krystalle als reines Mercurichlorid:

I. 0.79257 g Substanz gaben 0.68668 g Quecksilbersulfid, entsprechend 0.5919 g Quecksilber.

II. 0.5786 g Substanz gaben 0.49501 g Quecksilbersulfid, entsprechend 0.4267 g Quecksilber.

III. 0.31577 g Substanz gaben 0.3312 g Chlorsilber, entsprechend 0.0819 g Chlor.

IV. 0.17853 g Substanz gaben 0.18863 g Chlorsilber, entsprechend 0.0467 g Chlor.

Hiernach hat man in Procenten:

	Gefunden		Ber. für HgCl <sub>2</sub>
Quecksilber	74.68	73.75	73.8
Chlor	25.94	26.16	26.19

Demnach war die Einwirkung von Chlor auf Mercurinitratlösung in entsprechender Weise vor sich gegangen wie die vorhin beschriebene von Brom.

<sup>1)</sup> Jahresberichte 1862, 71.

<sup>2)</sup> Gmelin-Kraut, Handbuch, Bd. III, 778.

Das Mercurichlorid krystallisirt in Nadeln und zwar aus Alkohol sowie auch aus Wasser und Mercurinitratlösung. Es ist dies also das einzige Halogenquecksilbersalz, welches nicht in Blättchen krystallisirt. Es verhält sich im Uebrigen genau wie das nach den schon bekannten Methoden dargestellte.

### III. Mercurchlorid.

Eine concentrirte Mercuronitratlösung wurde hergestellt, indem 1 Vol. conc. Salpetersäure mit 4 Vol. Wasser verdünnt und dann längere Zeit mit Quecksilber unter öfterem Umschütteln in Berührung gelassen wurde. In die entstandene schwach salpetersaure Lösung wurde Chlor bis zur Sättigung eingeleitet. Hierbei wurde ein Niederschlag erhalten, welcher zum Theil krystallinisch, zum Theil amorph war. Dieses Gemenge wurde mit heissem Wasser ausgewaschen, um die krystallisirte Verbindung, welche hierbei in Lösung geht, zu entfernen. Dieselbe war nach ihren Eigenschaften und ihrem Verhalten Mercurichlorid. Die zurückbleibende amorphe Verbindung wurde in Mercuronitratlösung durch andauerndes Kochen gelöst. Beim Erkalten krystallisirte sie in kleinen Blättchen aus, welche auf einem Filter anfangs mit salpetersäurehaltigem, schliesslich mit reinem Wasser ausgewaschen und getrocknet wurden.

Bei der Analyse erwiesen sich die Krystalle als Mercurchlorid:

I. 0.31079 g Substanz gaben 0.3045 g Quecksilbersulfid, entsprechend 0.2625 g Quecksilber.

II. 0.27377 g Substanz gaben 0.26945 g Quecksilbersulfid, entsprechend 0.23227 g Quecksilber.

III. 0.20587 g Substanz gaben 0.12034 g Chlorsilber, entsprechend 0.0298 g Chlor.

IV. 0.4115 g Substanz gaben 0.2483 g Chlorsilber, entsprechend 0.0614 g Chlor.

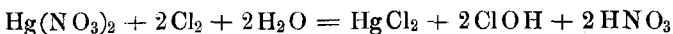
Hiernach hat man in Procenten:

	Gefunden		Ber. für Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
Quecksilber	84.46	84.84	84.93
Chlor	14.47	14.92	15.07

Demnach verläuft die Einwirkung von Chlor auf Mercuronitratlösung nach der Gleichung:



Auf das so gebildete Mercurinitrat wirkt wiederum Chlor ein nach der Gleichung:



entsprechend dem oben erörterten Verhalten von Brom und von Chlor gegen Mercurinitrat.

Das auf beschriebene Weise dargestellte Mercurchlorid hat eine gelblichweisse Färbung; es unterscheidet sich also ebenso wie das sublimirte dadurch von dem rein weissen durch Wasserdampf condensirten oder durch Fällung mittelst Salzsäure oder löslicher Chlormetalle dargestellten Chlorür. Durch Licht wird das Mercurchlorid allmählich grau, zufolge theilweiser Umsetzung in Metall und Mercurichlorid.

#### IV. Mercurijodid.

Ueber die Einwirkung von Jod auf Mercurinitratlösung hat schon Preuss<sup>1)</sup> Versuche angestellt. Derselbe vermeint dabei die Verbindung  $2\text{HgJ}_2 + 2\text{HgO}, \text{N}_2\text{O}_5 + 2\text{H}_2\text{O}$  erhalten zu haben. In der durch die vorbeschriebenen Ergebnisse gestützten Vermuthung, dass dieses angebliche, basische, wasserhaltige Doppelsalz nur ein ungenügend gereinigtes Mercurijodid sei, wurde ganz nach der Vorschrift von Preuss verfahren. In eine kochende Mercurinitratlösung wurde etwas mehr Jod, als sich lösen konnte, eingetragen, das verdunstete Wasser von Zeit zu Zeit ersetzt und die wasserhelle Flüssigkeit erkalten gelassen. Die ausgeschiedenen Krystalle wurden, um sie schön krystallisirt zu erhalten, aus wässriger Mercurinitratlösung umkrystallisirt, hierauf zunächst mit salpetersäurehaltigem Wasser, dann mit reinem Wasser gewaschen und getrocknet.

Bei der Analyse erwiesen sich die Krystalle als reines Mercurijodid:

I. 0.12635 g Substanz gaben 0.0645 g Quecksilbersulfid, entsprechend 0.0556 g Quecksilber.

II. 0.17229 g Substanz gaben 0.17816 g Jodsilber, entsprechend 0.0963 g Jod.

Hiernach hat man in Procenten:

	Gefunden	Berechnet für $\text{HgJ}_2$
Quecksilber	44.00	44.05
Jod	55.89	55.95

Demnach geht auch die Einwirkung von Jod auf Mercurinitratlösung in entsprechender Weise vor sich wie die oben beschriebene von Brom und von Chlor, und möchte die erwähnte Angabe von Preuss, dass dabei ein basisches Doppelsalz entstehe, nicht mehr aufrecht zu halten sein.

Das krystallisirte rothe Mercurijodid geht beim Erhitzen plötzlich in die gelbe Modification über. Durch das zerstreute Tageslicht erleidet das krystallisirte rothe Mercurijodid kaum eine Veränderung.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 1839, XXIX, 327.

Nunmehr sind sämmtliche Halogenquecksilbersalze durch Einwirkung der Halogene auf die Lösungen der beiden Quecksilbernitrate erhalten worden, und zwar in krystallisirtem Zustande:

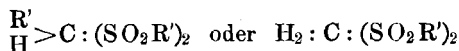
Verbindung	Bildung durch Einwirkung von	Form	Farbe	Darsteller
Hg J <sub>2</sub>	Jod auf Mercurinitratlösung	tetragonale Blättchen	roth	Sievers
Hg Br <sub>2</sub>	Brom auf Mercurinitratlösung	tetragonale Blättchen	weiss	Sievers
Hg Cl <sub>2</sub>	Chlor auf Mercurinitratlösung	Nadeln	weiss	Sievers
Hg <sub>2</sub> J <sub>2</sub>	Jod auf Mercuronitratlösung	tetragonale Blättchen	gelb	Stroman
Hg <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	Brom auf Mercuronitratlösung	tetragonale Blättchen	weiss	Stroman
Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Chlor auf Mercuronitratlösung	tetragonale Blättchen	gelblichweiss	Sievers

### 112. Robert Otto: Ueber den Vorgang bei der Bildung von Monosulfonen aus deren Monohalogensubstituten und sulfinsauren Salzen sowie Alkoholaten.

[Aus dem chem. Laboratorium der techn. Hochschule zu Braunschweig.]

(Eingegangen am 27. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In einem kürzlich in diesen Berichten veröffentlichten Aufsätze<sup>1)</sup> hat Emil Fromm u. a. nachgewiesen, dass aus den Halogensubstituten der dem Typus:



angehörenden Disulfone die Halogene leicht, schon durch Kochen mit wässriger Kalilauge abgespalten werden, aber wider Erwarten keineswegs unter Bildung von entsprechenden Hydroxylsubstituten, sondern unter Regenerirung der Sulfone, aus welchen sich die Substitute mehr oder weniger leicht durch Einwirkung des

<sup>1)</sup> Zur Kenntniss der Disulfone; XXI, 185.