

Spaltung; Silber und Mercuronitrat fällen sofort Chlorsilber oder Kalomel. Methylalkohol löst auch in der Siedehitze nur wenig auf und läßt beim Erkalten die ursprünglichen Krystalle wieder erscheinen, woraus folgt, daß bei der Bildung der vorhin beschriebenen Äther nicht zuerst die Anlagerung von ClPt . und Cl . und dann der Umsatz mit dem Alkohol eintritt, sondern daß eine Spaltung des Platinchlorürs durch den Alkohol vorausgeht.

274. K. A. Hofmann und H. Wagner:
Verbindungen von Quecksilbercyanid mit Alkalien und mit Salpetersäure.

[Mitteilung aus dem Chem. Lab. d. Kgl. Akad. der Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 28. April 1908.)

Wir haben vor kurzem¹⁾ gezeigt, daß Quecksilbercyanid mit Silberacetat und Silbernitrit entgegen der allgemeinen Voraussicht sofort Cyansilber liefert, und daß Quecksilbercyanid auch sonst eine unerwartete Reaktionsfähigkeit besitzt, indem es sich mit Kalilauge zu schön krystallisierten Verbindungen zusammenlagert.

Nach den von uns ausgeführten neuen Bestimmungen des Gefrierpunkts, der Löslichkeit, Leitfähigkeit und Esterverseifung bindet Quecksilbercyanid auch in verdünnten Lösungen von Alkalien deren Hydroxylionen in beträchtlichem Maße und bildet so die komplexen Ionen $\text{HgC}_2\text{N}_2\cdot\bar{\text{O}}\text{H}$, die bei genügender Konzentration zu den festen Salzen $\text{HgC}_2\text{N}_2\cdot\text{HOK} + 1\text{H}_2\text{O}$, $\text{HgC}_2\text{N}_2\cdot\text{HONa} + 1\text{H}_2\text{O}$ werden, denen sich die alkoholhaltigen Analogen $\text{HgC}_2\text{N}_2\cdot\text{HONa} + 2\text{CH}_3\cdot\text{OH}$, $\text{HgC}_2\text{N}_2\cdot\text{HOK} + 2\text{CH}_3\cdot\text{OH}$, $\text{HgC}_2\text{N}_2\cdot\text{CH}_3\cdot\text{ONa} + \text{CH}_3\cdot\text{OH}$ und $\text{HgC}_2\text{N}_2\cdot\text{HOK} + \text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{OH}$ anschließen.

Daß Quecksilbercyanid die Alkalität verdünnter Laugen vermindert, erkennt man daraus, daß eine durch wenig Ätznatron gerötete Lösung von Phenolphthalein nach Zusatz von Quecksilbercyanid farblos wird; d. h.²⁾ man kann die Konzentration von Hydroxylionen noch unter den Wert von 10^{-6} herabdrücken.

Auf Hydrolyse kann diese scheinbar saure Wirkung des Quecksilbercyanids nicht beruhen, denn sonst müßten Kalilauge oder Natronlauge von mäßiger Konzentration das Oxyd oder Oxycyanid fällen,

¹⁾ Diese Berichte **41**, 317 [1908].

²⁾ Nernst, Theoretische Chem. **1907**, 528.

während nach unserer¹⁾ Beobachtung nur die stärkst konzentrierten Laugen so wirken. Aus der Existenz von $\text{HgC}_2\text{N}_2 \cdot \overline{\text{OH}}$ -Ionen ergibt sich die Fähigkeit des Quecksilbercyanids, ohne Spaltung die Hydroxyionen zu binden. Man kann deshalb annehmen, daß die Entfärbung von gerötetem Phenolphthalein wie auch die allerdings geringe elektrische Leitfähigkeit²⁾ auf einer Verschiebung des $[\text{H}^+][\overline{\text{OH}}]$ -Gleichgewichtes zugunsten der freien Wasserstoffionen beruht, in dem das Quecksilbercyanid Hydroxyionen bindet.

Durch diese Fähigkeit tritt das Quecksilbercyanid in Parallele mit den Neutralteilen³⁾ Platinchlorid und Goldchlorid, welche die Anionen $\text{PtCl}_4 \cdot \overline{\text{OH}}$ oder $\text{PtCl}_4(\overline{\text{OH}})_2$ und $\text{AuCl}_3 \cdot \overline{\text{OH}}$ oder $\text{AuCl}_3(\overline{\text{OH}})_2$ bilden, sowie mit den Hydroxyden von Aluminium⁴⁾, Beryllium, Zink, Zinn, Blei, Gold und Platin. Z. B. erfolgt die Auflösung von Zinkhydroxyd in Alkalilaugen nach P. Pfeiffer⁵⁾ infolge der Reaktion $\text{Zn}(\text{OH})_2 + \overline{\text{OH}} = \text{Zn}(\text{OH})_3^-$. Als Neutralteil im Sinne von Abegg und Bodländer ist das Quecksilbercyanid dem Wasser überlegen, denn dieses bindet trotz seiner hohen Dielektrizitätskonstante die Hydroxyionen nicht, wie aus deren großer Wanderungsgeschwindigkeit in wäßriger Lösung zu schließen⁶⁾ ist. Doch ist insofern ein Vergleich von Quecksilbercyanid und Wasser zulässig, als sich das Quecksilbercyanid mit einer überaus großen Anzahl von Salzen verbindet, ähnlich wie das Wasser die mannigfaltigsten Hydrate bildet. In beiden Fällen geht nach neuerer Ansicht den Doppelsalzen wie den Hydraten die Vereinigung von Neutralteil: Quecksilbercyanid oder Wasser mit den negativen Ionen⁷⁾ des addierten Bestandteiles voraus.

So fand Sherrill⁸⁾, daß die wäßrigen Lösungen des Kaliumquecksilbercyanids: $\text{HgC}_4\text{N}_4\text{K}_2$ die Ionen $\text{Hg}(\text{CN})_2(\overline{\text{CN}})_2$ enthalten, und daß in den an Quecksilbercyanid reicheren Mischungen fast quantitativ die Ionen $\text{Hg}(\text{CN})_2\overline{\text{CN}}$ auftreten, denen das feste Salz $\text{Hg}(\text{CN})_2 \cdot \text{CNK}$ entsprechen würde.

¹⁾ Diese Berichte **41**, 321 [1908].

²⁾ Diese Berichte **32**, 1357 [1899]; H. Ley und F. Kissel fanden 1892 den Wert 0.18.

³⁾ Abegg und Bodländer, Ztschr. für anorg. Chem. **20**, 479 [1887].

⁴⁾ Whitney, Ztschr. für physik. Chem. **15**, 694 [1882].

⁵⁾ Diese Berichte **40**, 4133 [1907].

⁶⁾ Abegg und Bodländer, Ztschr. für anorg. Chem. **20**, 491 [1887].

⁷⁾ cf. Euler, Wied. Ann. **63**, 273.

⁸⁾ Abegg, Handbuch der anorg. Chem. **2**, II, 651.

Unsere Quecksilbercyanid-Alkalien, z. B. $\text{Hg}(\text{CN})_2 \cdot \text{HOK}$, schließen sich diesem Fall an, jedoch mit dem Unterschiede, daß Hydroxyl einen weniger festen¹⁾ Komplex bildet als Cyan.

Im Hinblick auf die große Anzahl der schon bekannten Verbindungen von Quecksilbercyanid mit Halogeniden, Nitraten, Acetaten usw. taucht die Frage auf, ob auch in diesen Fällen die Vereinigungsfähigkeit in erster Linie dem negativen Teil, z. B. dem Halogen oder der NO_2 -Gruppe, zukommt. Dann sollten außer den Salzen auch freie Säuren sich mit Quecksilbercyanid verbinden können. In der Tat gelang es uns, aus der Lösung von Quecksilbercyanid in starker Salpetersäure ein krystallisiertes Anlagerungsprodukt von der Zusammensetzung $[\text{Hg}(\text{CN})_2]_2 \cdot \text{NO}_2\text{H}$ abzuscheiden, das beim Erhitzen verpufft und in wäßriger Lösung sehr stark sauer reagiert.

Experimenteller Teil.

Um die Grenze der Aufnahmefähigkeit des Quecksilbercyanids für Kaliumhydroxyd zu bestimmen, wurden 13 g Quecksilbercyanid in einer Mischung von 40 g Ätzkali und 60 ccm Wasser unter Erwärmen gelöst, abdekantiert und die beim Erkalten auftretenden Krystalle im Neubauer-Tiegel abgesaugt, dann auf porösem Ton 20 Stunden über Kalilauge aufbewahrt und schließlich im Vakuum während 1 Stunde von anhaftender Feuchtigkeit befreit.

0.3910 g Sbst.: 0.2715 g HgS , 0.1063 g K_2SO_4 . — 0.3617 g Sbst.: 0.0322 g H_2O , 0.0953 g CO_2 . — 0.4866 g Sbst.: 36.2 ccm N (15°, 730 mm).

$\text{HgC}_2\text{N}_2 \cdot \text{KOH} \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$. Ber. Hg 59.73, C 7.16, H 1.19, N 8.35, K 11.65.
Gef. » 59.85, » 7.18, » 0.98, » 8.36, » 12.20.

Die Substanz bildet dünne, langgestreckte, schräg abgeschnittene, oder bei vollkommener Ausbildung sechsseitig begrenzte Platten von sehr lebhaften Polarisationsfarben und sehr starker Doppelbrechung. Sie ist zweifellos identisch mit der früher²⁾ von uns beschriebenen, aus weniger konzentrierter Lauge erhaltenen Verbindung, da der Unterschied im Wassergehalt nur auf die verschiedene Trocknung zurückzuführen ist. Die richtige Zusammensetzung, $\text{HgC}_2\text{N}_2 \cdot \text{HOK} \cdot \text{HOH}$, entspricht dem größten möglichen Alkaligehalt und läßt eine formale Ähnlichkeit mit dem Doppelcyanid $\text{HgC}_2\text{N}_2 \cdot \text{CNK} \cdot \text{CNK}$ erkennen. Allerdings ist die Beständigkeit der Quecksilbercyanidalkalien erheblich geringer (siehe weiter unten), so daß in wäßriger Lösung teilweise Spaltung eintritt und beim Einengen in den ersten Krystallen freies Quecksilbercyanid erscheint; doch lassen verschiedene Reaktionen auffallende Unterschiede zwischen Quecksilbercyanid und Alkaliqueck-

¹⁾ Siehe weiter unten.

²⁾ Diese Berichte 41, 321 [1908].

silbercyanid erkennen. So liefert nur dieses letztere mit Silbernitrat¹⁾ Cyansilber, mit Pikrinsäure²⁾ Isopurpurat, mit Acetylen³⁾ das Quecksilberacetylid, mit Permanganat Cyanat (von uns durch Überführung in Harnstoff nachgewiesen), woraus folgt, daß durch die Anlagerung von Alkali an das Quecksilbercyanid Cyan allgemein umsetzungsfähig wird. Auch wird das an sich schwer reduzierbare Quecksilbercyanid durch die Bindung von Alkali zu einem starken Oxydationsmittel, das z. B. Hydroperoxyd⁴⁾ unter Quecksilberabscheidung schnell in Sauerstoff überführt. Nach E. Rupp und F. Lehmann wirkt Jod auf alkalische Quecksilbercyanidlösung quantitativ unter Bildung von Cyanat. Leicht verständlich werden diese Änderungen im Verhalten des Quecksilbercyanids durch die Annahme, daß im Quecksilbercyanidalkali die Gruppen eine teilweise Verschiebung erfahren können im Sinne der Gleichung $\text{HgCy}_2 \cdot \text{HOK} \rightleftharpoons \text{HgCyOH} \cdot \text{CyK}$. Eine weitergehende Umlagerung bis zum Oxycyanid findet nicht statt, da verdünntes Ammoniak keine Fällung bewirkt.

Aus 15 g Quecksilbercyanid, 30 g Ätznatron und 60 ccm Wasser stellten wir in der oben angegebenen Weise die Natronverbindung dar.

0.3189 g Sbst.: 0.0894 g CO₂, 0.0318 g H₂O. — 0.2806 g Sbst.: 0.2052 g HgS, 0.0637 g Na₂SO₄. — 0.3505 g Sbst.: 28.6 ccm N (21°, 727 mm).
 HgC₂N₂ · NaOH · 1.5H₂O. Ber. Hg 62.69, C 7.52, H 1.22, N 8.75, Na 7.22.
 Gef. » 63.04, » 7.64, » 1.10, » 8.74, » 7.38.

Diese Substanz krystallisiert beim Abkühlen der Lösung sehr viel schneller und vollständiger aus als die analoge Kaliumverbindung, und zwar in Gestalt von langen, schräg abgeschnittenen Prismen von starker Doppelbrechung und schiefer Auslöschung. Im Vakuum über Phosphorperoxyd wird allmählich die Zusammensetzung HgC₂N₂ · NaOH · 1H₂O erreicht.

Im übrigen gilt das bei der Kaliumverbindung Gesagte.

Zur Beurteilung der Beständigkeit eines Komplexes muß man die Art und die Konzentration der in wäßriger Lösung im Gleichgewicht befindlichen Teile kennen.

Wir führten zu diesem Zweck die nötigen Bestimmungen aus, deren Einzelheiten an anderer Stelle mitgeteilt werden sollen. Als Endresultate fanden wir folgende:

Kalilauge und Natronlauge von 0.04—0.32 Gramm-Mol. im Liter und mit nach der Analyse alkalifreiem Quecksilbercyanid als Bodenkörper erhöhen die Löslichkeit des Quecksilbercyanids bei 20° beträchtlich

¹⁾ l. c., S. 320. ²⁾ l. c., S. 320. ³⁾ Diese Berichte 41, 314 [1908].

⁴⁾ Kolb, Chemiker-Zeitung 25, 21.

und zwar fast gleich stark. Danach betätigt sich dem Quecksilbercyanid gegenüber das beiden Laugen gemeinsame Hydroxylion.

Ob die Reaktion zwischen 1 oder 2 Mol. Cyanid und 1 oder 2 Mol. Hydroxyl stattfindet, läßt sich durch den Vergleich erkennen, unter welcher Annahme der Massenwirkungskoeffizient am besten konstant erscheint.

Wir fanden entsprechend der Reaktion



den Faktor

$$K = \frac{G}{F \cdot \text{OH}}$$

(wo G die Konzentrationen der Komplexionen, F und OH die von freiem Quecksilbercyanid resp. Hydroxylion bedeutet) genügend konstant bei Natronlauge $K = 1.54 - 1.59$, bei Kalilauge $K = 1.6 - 1.7$.

Zur Kontrolle wurden Gefrierpunktsbestimmungen von verdünnt-wäßrigen Quecksilbercyanid-Alkalilaugen vorgenommen und daraus für Natronlauge $K = 1.51$, für Kalilauge $K = 1.77$ gefunden.

Diese Übereinstimmung zeigt, daß sich die Reaktion nach der Gleichung 1, also zwischen einem Molekül $\text{Hg}(\text{CN})_2$ und einem Hydroxylion, abspielt.

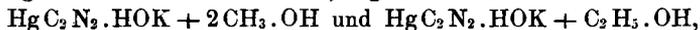
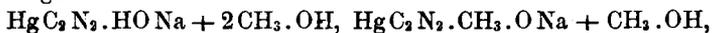
Aus den Bestimmungen der Leitfähigkeiten von Lösungen, die 0.0365 Mol. HgCy_2 pro Liter und 0.0091—0.0365 Mol. Natronlauge pro Liter enthielten, ergab sich bei 25° $K = 1.97 - 2.4$, wobei allerdings die Beweglichkeit der Ionen $\text{Hg}(\text{CN})_2 \text{OH}'$ schätzungsweise = 40 gesetzt wurde.

Aus dem Vergleich der Verseifungsgeschwindigkeit von Äthylacetat durch 0.0365-molare Natronlauge allein und in Gegenwart von 0.0365 Mol Quecksilbercyanid folgt für k bei 25° = 1.796.

Die befriedigende Konstanz der Werte für k bestätigt die Annahme von $\text{Hg}(\text{CN})_2 \text{OH}'$ -Ionen in den Lösungen. Für verdünnte Cyankaliumlösungen, die mit Quecksilbercyanid gesättigt waren, folgerte Sherill¹⁾ die Existenz von analogen Cyanionen: $\text{Hg}(\text{CN})_2 \text{CN}'$, für die k im Mittel etwa 40 beträgt. Diese Zahl lehrt, daß Cyanionen vom Quecksilbercyanid rd. 25-mal fester gehalten werden als Hydroxylionen. Dementsprechend bildet sich auch bei höherem Gehalt an Cyankalium das Doppelcyanid $\text{Hg}(\text{CN})_4 \text{K}_2$, während Kali- oder Natronlauge auch bei sehr hohen Konzentrationen nur bis zu einem Molekül aufgenommen werden, allerdings unter Hinzulagerung von Wasser, wodurch der vierzählige Typus erreicht wird.

¹⁾ Ztschr. f. Elektrochemie 9, 549.

Unter ähnlichen Bedingungen wie die vorhin beschriebenen Quecksilbercyanid-Alkalihydroxyde entstehen die alkoholhaltigen Verbindungen



doch scheiden die Mischungen in der Wärme leicht Quecksilberoxycyanid aus, und bei längerem Erhitzen in Gegenwart von Äthylalkohol bildet sich schließlich das explosive Mercarbid, $(\text{HOHg}(\text{Hg}_2\text{O})\text{C})_2$, das K. A. Hofmann¹⁾ durch Kochen von Quecksilberoxyd mit alkoholischer Kalilauge dargestellt hat.

Außerdem tritt allmählich das Doppelyanid $\text{HgC}_4\text{N}_4\text{K}_2$ auf, woraus hervorgeht, daß alkoholische Laugen zumal in der Hitze das Quecksilbercyanid spalten, ein Vorgang, der in wäßriger Lösung nur bei den höchsten möglichen Alkalikonzentrationen²⁾ zu beobachten ist.

Zur Darstellung der Anlagerungsprodukte filtriert man die gemischten Lösungen: z. B. 20 g Ätznatron in 150 ccm Methylalkohol und 12 g Quecksilbercyanid in 120 ccm Methylalkohol und konzentriert im Vakuum über Ätzkali bei niederer Temperatur im Dunkeln. Die Krystalle werden auf porösem Ton über Ätzkali abgesaugt und kurze Zeit im Vakuum getrocknet.

Die Natronverbindung aus Methylalkohol bildet farblose, sechsseitige, doppelbrechende Prismen mit schiefer Auslöschung:

0.1827 g Sbst.: 0.1186 g HgS, 0.0402 g Na_2SO_4 . — 0.2135 g Sbst.: 0.1088 g CO_2 , 0.0419 g H_2O . — 0.2596 g Sbst.: 19.0 ccm N (16°, 725 mm).



Ber. Hg 56.18, C 13.48, H 2.24, N 7.86, Na 6.47.

Gef. » 55.92, » 13.90, » 2.18, » 8.12, » 7.13.

Trocknet man im Vakuum über P_2O_5 , so erfolgt Gewichtsabnahme bis zu 1 Mol. Methylalkohol.

Die analog dargestellte Kaliumverbindung, $\text{HgC}_2\text{N}_2 \cdot \text{HOK} + 2\text{CH}_3 \cdot \text{OH}$, ist der vorhergehenden so ähnlich, daß nähere Angaben unterbleiben können.

Über das Verhalten in wäßriger Lösung gilt im wesentlichen das früher bei der wasserhaltigen Verbindung Mitgeteilte.

Werden bei völligem Wasserausschluß 6 g Natrium in 170 ccm Methylalkohol gelöst und dazu nach dem Abkühlen 10 g Quecksilbercyanid gefügt, so krystallisiert das Methylat in rechteckigen Prismen von schiefer Auslöschung,

0.3617 g Sbst.: 0.2476 g HgS, 0.0712 g Na_2SO_4 . — 0.3695 g Sbst.: 0.1896 g CO_2 , 0.0732 g H_2O . — 0.3131 g Sbst.: 24.0 ccm N (19°, 715 mm).

¹⁾ Diese Berichte **31**, 1904 [1898]; **33**, 1328 [1900].

²⁾ Diese Berichte **41**, 321 [1908].



Ber. Hg 59.17, C 14.20, H 2.07, N 8.28, Na 6.80.

Gef. » 59.01, » 14.00, » 2.20, » 8.27, » 6.38.

Im Vakuum über P_2O_5 erfolgte keine Gewichtsabnahme. Im Lichte tritt bald Graufärbung durch Quecksilberabscheidung ein. In noch höherem Grade neigt zu solcher Zersetzung die äthylalkoholische Kaliumverbindung $\text{HgC}_2\text{N}_2 \cdot \text{HOK} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{OH}$, die aber sonst den aus methylalkoholischer Lösung entstandenen Produkten so ähnlich ist, daß nähere Angaben überflüssig erscheinen.

Da alle diese Verbindungen ein Alkoholmolekül festhalten, ist dieses wohl am Aufbau beteiligt, was der Analogie mit den wasserhaltigen Quecksilbercyanidalkalien entspricht. Das Verhalten in wäßriger Lösung stimmt bei beiden Reihen überein.

Aus dem Vorhergehenden folgt, daß das negative Hydroxyion und wahrscheinlich auch das analoge Methoxyl zunächst vom Quecksilbercyanid gebunden werden, während die Alkalimetallionen in Lösung freibleiben. Danach ist zu erwarten, daß auch andere negative Ionen sich mit dem Quecksilbercyanid vereinigen können, und zwar unabhängig von den positiven Ionen, daß also z. B. auch freie Säuren aufgenommen werden, sofern sie nicht Blausäure aus dem Cyanid abspalten.

Die Beständigkeit des Quecksilbercyanids gegen konzentrierte Schwefelsäure beobachtete schon Berzelius. Er fand, daß die kleisterige Mischung kaum Blausäure entwickelt und beim Erhitzen außer Mercurisulfat und Ammoniumsulfat nicht Kohlenoxyd, sondern Kohlendioxyd und Schwefeldioxyd liefert.

Wir erhielten aus der heißen Lösung von Quecksilbercyanid in 68-prozentiger Salpetersäure beim Erkalten glänzende, farblose Nadeln von starker Doppelbrechung und 45° Auslöschungsschiefe.

Nach völligem Trocknen auf porösem Ton im Vakuum ergab die Titration einen Salpetersäuregehalt von 10.58 %, was der Formel $(\text{HgC}_2\text{N}_2)_2 \cdot \text{NO}_3\text{H}$ mit 11.1 % NO_3H entspricht.

Beim Erhitzen verpufft diese Verbindung. Die wäßrige Lösung reagiert sehr stark sauer und gibt weder mit Ammoniak noch mit Lauge eine Fällung zum Unterschied von dem Doppelsalz Quecksilbercyanid-Quecksilbernitrat. Dieses bildet sich erst nach langem Erhitzen der Salpetersäurelösung als Rückstand.