

Neue Salze der Millonschen Base*

(Präparative Homogenfällung durch Komplexacidolyse,
4. Mitt.)¹

Von

E. Hayek und P. Inama

Aus dem Institut für Anorganische und Analytische Chemie
der Universität Innsbruck

(Eingegangen am 5. Juli 1965)

Durch Entfernung von NH_3 aus Quecksilber-Komplexsalzlösungen bei verschiedenen Temperaturen, bzw. durch Tempern bei 200° wurden folgende Verbindungen bzw. Modifikationen neu hergestellt:

$(\text{HgNH}_2)\text{NO}_3$ kubisch, $(\text{Hg}_2\text{N})\text{NO}_3$ tetragonal, $(\text{Hg}_2\text{N})_2\text{CrO}_4$ kubisch, $(\text{Hg}_2\text{N})_2\text{HPO}_4$ tetragonal. $(\text{Hg}_2\text{N})\text{ClO}_4$ hexagonal wandelt sich bei 200° in die kubische Form um. Alle Verbindungen geben eindeutige Röntgendiagramme.

The following new compounds of mercury, or new modifications thereof were prepared, either from ammoniacal solutions of Hg(II)-salts by evaporation of ammonia at different temperatures, or by heating them to 200° :

$(\text{HgNH}_2)\text{NO}_3$ cubic, $(\text{Hg}_2\text{N})\text{NO}_3$ and $(\text{Hg}_2\text{N})_2\text{HPO}_4$ tetragonal, $(\text{Hg}_2\text{N})_2\text{CrO}_4$ cubic. $(\text{Hg}_2\text{N})\text{ClO}_4$ hexagonal changes to a cubic form at 200° . All compounds yield well defined X-ray diagrams.

Der Aufbau der schon lange als *Millonsche Base* bekannten Verbindung Di-quecksilber-nitrido-hydroxid und einiger ihrer Salze wurde erstmalig 1951 von *Liscomb*² im Sinne einer weiträumigen Raumnetzstruktur des Kations Hg_2N^+ geklärt, welches dem kubischen Cristobalitgitter entspricht. Bald darauf wiesen *Rüdorff* und *Brodersen*³ nach, daß die Base und ihre Halogenide in einer hexagonalen, dem Tridymit

* Herrn Prof. Dr. Kurt Schwabe, Dresden, zum 60. Geburtstag gewidmet.

¹ 3. Mitt.: E. Hayek und P. Inama, Mh. Chem. **94**, 799 (1963).

² D. Arora, W. N. Liscomb und M. C. Sneed, J. Amer. Chem. Soc. **73**, 1015 (1951); W. N. Liscomb, Acta Cryst. [Kopenhagen] **4**, 156 (1951).

³ W. Rüdorff und K. Brodersen, Z. Anorg. Allgem. Chem. **274**, 323 (1952).

entsprechenden Form existieren. Diese Autoren waren der Meinung, daß größere Anionen, wie ClO_4^- , vorzugsweise zur Bildung des weiträumigeren kubischen, die kleineren zum hexagonalen Typ führen.

Weitere Salze, besonders kubischen Typs, stellten in der Folge die oben genannten Autoren^{4, 5}, sowie *Airoidi*⁶ und andere her.

Die Methode der Homogenfällung durch Komplexacidolyse in der einfachen Art der Entfernung des Ammoniaks aus Amminlösungen ließ sich auch in diesem Gebiet erfolgreich zur Darstellung wohldefinierter Verbindungen verwenden, welche sehr scharfe Röntgendiagramme liefern. Es zeigte sich so, daß eine hexagonale Form des *Millon*-Perchlorates existenzfähig ist, die sich aber bei 200° in die kubische Modifikation umwandelt. Beim Erhitzen auf dieselbe Temperatur entsteht aus dem kubischen wasserhaltigen Hydrogenphosphat eine neue tetragonale Form des wasserfreien Salzes und ebenso wurde ein tetragonales, wasserfreies Nitrat durch Erhitzen des durch Homogenfällung leicht kristallin erhältlichen, kubischen Quecksilberamidonitrates dargestellt. Neu als Verbindung wurde auch das *Millon*-Chromat in der kubischen Form gewonnen. Das Hydrat des Sulfates verliert bei 200° das Wasser, seine kubische Struktur bleibt mit einer geringen Schrumpfung erhalten.

Nach den nunmehr vorliegenden Daten, welche — soweit sie auch die neuen Ergebnisse betreffen — in Tab. 1 zusammengefaßt sind, scheint also bei den *Millonschen* Salzen mit hochsymmetrischen Anionen des Typs AO_4 die kubische Form die stabile zu sein, während solche geringerer Symmetrie einer tetragonalen Modifikation zustreben.

Tabelle 1. Beziehung der neuen Quecksilber—Stickstoff-Salze zu den schon bekannten

(*Li* = *Liscomb*, *Rü* = *Rüdorff*, *Ai* = *Airoidi*, *H-I* = diese Arbeit)

	hexagonal	kubisch	tetragonal
HgNH_2NO_3			<i>H-I</i> $\xrightarrow{200^\circ}$ ↓
$(\text{Hg}_2\text{N})\text{NO}_3$		<i>Li</i> , <i>Rü</i>	<i>H-I</i>
$(\text{Hg}_2\text{N})\text{ClO}_4$	<i>H-I</i> $\xrightarrow{200^\circ}$	<i>Li</i>	
$(\text{Hg}_2\text{N})_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$		<i>Ai</i> , <i>H-I</i>	
$(\text{Hg}_2\text{N})_2\text{SO}_4$		<i>H-I</i>	
$(\text{Hg}_2\text{N})_2\text{CrO}_4$		<i>H-I</i>	
$(\text{Hg}_2\text{N})_2\text{HPO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$		<i>Ai</i>	
$(\text{Hg}_2\text{N})_2\text{HPO}_4 \cdot 1 \text{H}_2\text{O}$		<i>H-I</i> $\xrightarrow{200^\circ}$ ↓	
$(\text{Hg}_2\text{N})_2\text{HPO}_4$			<i>H-I</i>

⁴ *W. N. Liscomb* und *L. Nijssen*, *J. Amer. Chem. Soc.* **74**, 2113 (1952); *W. N. Liscomb*, *Acta Cryst.* **4**, 266 (1951); **5**, 604 (1952); **7**, 103 (1954).

⁵ *W. Rüdorff* und *K. Brodersen*, *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **270**, 145 (1952); **275**, 141 (1954).

⁶ *R. Airoidi*, *Ann. Chim. [Rom]* **48**, 491 (1958).

$(\text{HgNH}_2)\text{NO}_3$ und $(\text{Hg}_2\text{N})\text{NO}_3$

Wenn man aus einer Lösung von $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ in konzentriertem NH_3 durch einen kräftigen Luftstrom bei 30° NH_3 entfernt, fällt HgNH_2NO_3 in gelblichen Rhombendodekaedern. Das scharfe Diffraktometerdiagramm läßt sich kubisch indizieren (Tab. 2) und ergibt eine Gitterkonstante $a = 10,26 \text{ \AA}$.

Tabelle 2. Röntgenpulverdiagramm von $(\text{HgNH}_2)\text{NO}_3$

ϑ	d	hkl	Intensität
6,05	7,32	110	20
7,45	5,95	111	20
9,7	4,58	210	17
13,0	3,42	300	47
14,40	3,09	311	40
15,05	2,96	222	100
15,70	2,85	320	8
16,30	2,74	321	60
17,50	2,56	400	47
18,05	2,48	410/322	45
18,60	2,42	411/330	17
19,10	2,35	331	33
20,15	2,24	421	25
20,65	2,18	332	23
21,6	2,10	422	3
22,05	2,05	500	15
22,5	2,01	510/431	20
23,0	1,97	511/333	9
23,85	1,90	520/432	5
24,30	1,87	521	12
25,15	1,815	440	15
25,55	1,79	522/441	30
25,95	1,76	530/433	16
26,35	1,737	531	20

Bei steigender Temperatur fallen zuerst Gemische, bei 100° fällt rein das *Millon-Nitrat* $(\text{Hg}_2\text{N})\text{NO}_3$, welches in quadratischen Prismen mit Endpyramiden kristallisiert. Das Röntgendiagramm (Tab. 3) ergibt tetragonale Symmetrie mit $a = 9,35 \text{ \AA}$, $c = 9,60 \text{ \AA}$.

Das Amidonitrat geht bei trockenem Erhitzen auf 200° in das tetragonale *Millon-Nitrat* über. Ab 360° tritt Zersetzung ein, welche zunächst zu HgO führt.

 $(\text{Hg}_2\text{N})\text{ClO}_4$

Beim Wegkochen von NH_3 unter Rückflußkühlung aus einer wäbr. Lösung von $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$ in überschüss. NH_3 fällt ein Gemisch des kubischen und des hexagonalen *Millon-Perchlorates*. Nach Erhitzen des vorgetrockneten Produktes auf 200° durch über 12 Stdn. sind nur mehr die Reflexe der kubischen Struktur festzustellen. Tab. 4 gibt die Diagramme der beiden Modifikationen, wobei die Interferenzen der hexagonalen Form aus dem Diagramm des Gemisches entnommen sind.

Tabelle 3. Röntgenpulverdiagramm von $(\text{Hg}_2\text{N})\text{NO}_3$

ϕ	d	hkl	Intensität
8,2	5,4	111	100
15,5	2,88	113	60
15,85	2,82	311	50
16,45	2,72	222	100
18,75	2,40	004	15
19,3	2,33	400	30
20,75	2,175	313	30
21,2	2,13	331	5
24,7	1,84	115	5
25,3	1,80	511	10
27,35	1,677	404	15
27,7	1,655	440	15
28,6	1,61	315	8
29,0	1,59	513	10
29,2	1,58	531	5

tetragonal, $a = 9,35 \text{ \AA}$, $c = 9,60 \text{ \AA}$

Tabelle 4. Röntgenpulverdiagramm der kubischen und der hexagonalen Modifikation von $(\text{Hg}_2\text{N})\text{ClO}_4$

$(\text{Hg}_2\text{N})\text{ClO}_4$ kubisch $a = 9,75 \text{ \AA}$			$(\text{Hg}_2\text{N})\text{ClO}_4$ hexagonal! $a = 6,74 \text{ \AA}$		
hkl	ϕ	d	hkl	ϕ	d
111	7,88	5,62	100	7,6	5,77
220	12,93	3,44	002	8,1	5,47
311	15,15	2,95	101	8,7	5,09
			200	15,3	2,92
222	15,88	2,83	112	15,55	2,875
400	18,41	2,44	201	15,8	2,83
			004	16,28	2,75
331	20,16	2,24	202	17,38	2,58
333/511	24,25	1,873	210	20,6	2,19
440	26,57	1,723	204	22,7	1,995
531	27,92	1,646	006	24,9	1,83
533	31,28	1,482	220	27,28	1,68
622	31,62	1,468	222	28,6	1,61
444	33,25	1,405	206	29,8	1,55
711/551	34,33	1,367	224	32,5	1,433

 $(\text{Hg}_2\text{N})_2\text{SO}_4$ und $(\text{Hg}_2\text{N})_2\text{CrO}_4$

Die beiden Salze werden ebenfalls durch Wegkochen des überschüssigen NH_3 aus den entsprechenden Lösungen gewonnen. Das Sulfat entsteht jedoch zunächst als Monohydrat, welches kubisch kristallisiert mit einer Gitterkonstanten $a = 9,48 \text{ \AA}$. Durch Erhitzen während mehrerer Wochen auf 200° verliert es das Wasser völlig, dabei schrumpft die Gitterkonstante auf $9,41 \text{ \AA}$. Die entsprechenden Interferenzen sind 2—3 Wochen nebeneinander zu sehen, das Schrumpfen geht also nicht kontinuierlich, sondern partienweise sprung-

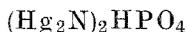
haft vor sich (Tab. 5). Das gelbe $(\text{Hg}_2\text{N})_2\text{CrO}_4$ erscheint von Anfang an wasserfrei, die Gitterkonstante ist $a = 9,46 \text{ \AA}$.

Tabelle 5. Röntgenpulverdiagramme von kubischem $(\text{Hg}_2\text{N})_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $(\text{Hg}_2\text{N})_2\text{SO}_4$ und $(\text{Hg}_2\text{N})_2\text{CrO}_4$

<i>hkl</i>	$(\text{Hg}_2\text{N})_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ $a = 9,48 \text{ \AA}$		$(\text{Hg}_2\text{N})_2\text{SO}_4$ $a = 9,41 \text{ \AA}$		$(\text{Hg}_2\text{N})_2\text{CrO}_4$ $a = 9,46 \text{ \AA}$	
	ϑ	<i>d</i>	ϑ	<i>d</i>	ϑ	<i>d</i>
111	8,03	5,51	8,05	5,50	8,10	5,46
311	15,6	2,86	15,72	2,85	15,75	2,84
222	16,2	2,76	16,4	2,73	16,42	2,72
400	18,97	2,37	19,15	2,35	19,05	2,36
331	20,7	2,18	20,9	2,16	20,75	2,18
333/511	25,0	1,82	25,15	1,81	25,0	1,82
440	27,35	1,678	27,5	1,67	27,4	1,673
531	28,7	1,602	28,92	1,592	28,8	1,60
533	32,2	1,445	32,45	1,435	32,3	1,442
622	32,6	1,430	32,85	1,420	32,72	1,425
444	34,3	1,368	34,55	1,358	34,35	1,365
711/551	35,45	1,329	35,75	1,318	35,55	1,325
731/553	38,6	1,235	39,0	1,225	38,7	1,232

Tabelle 6. Röntgenpulverdiagramme der kubischen und der tetragonalen Modifikation von $(\text{Hg}_2\text{N})_2\text{HPO}_4$

<i>hkl</i>	$(\text{Hg}_2\text{N})_2\text{HPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ kubisch $a = 9,52 \text{ \AA}$		<i>hkl</i>	$(\text{Hg}_2\text{N})_2\text{HPO}_4$ tetragonal $a = 9,35 \text{ \AA}, c = 9,83 \text{ \AA}$	
	ϑ	<i>d</i>		ϑ	<i>d</i>
111	8,03	5,51	111	8,03	5,51
311	15,55	2,87	113	15,19	2,94
			311	15,76	2,84
222	16,25	2,75	222	16,25	2,75
400	18,8	2,39	004	18,22	2,46
			400	19,23	2,34
331	20,65	2,18	313	20,50	2,20
			331	20,98	2,15
333/511	24,85	1,83	115	24,05	1,89
			333	24,85	1,83
440	27,23	1,68	511	25,25	1,805
			404	26,97	1,70
531	28,6	1,61	440	27,75	1,655
			315	28,00	1,64
			513	28,75	1,60
			531	29,07	1,584
			226	31,51	1,473
533	32,0	1,453	335	31,60	1,470
622	32,47	1,434	533	32,23	1,443
			622	32,87	1,418
444	34,05	1,375	444/117	34,05	1,375
711/551	35,28	1,335	515	35,00	1,343
			711/551	35,98	1,310



Die Reindarstellung stößt im Gegensatz zu den obengenannten Salzen auf Schwierigkeiten wegen der relativen Schwerlöslichkeit des Ammonphosphates, welches leicht mitfällt. Die Analysen des Fällungsproduktes ergeben daher etwas zu hohe Werte an NH_3 und Phosphat. Die Röntgenogramme sind ebenso scharf wie die der anderen Salze. Das Monohydrat ist kubisch mit $a = 9,52 \text{ \AA}$.

Durch mehrstündiges Erhitzen auf 200° tritt mit dem Wasserverlust eine Umlagerung in tetragonale Symmetrie mit $a = 9,35 \text{ \AA}$, $c = 9,83 \text{ \AA}$ ein. Die kubischen Reflexe 111, 222 bleiben unverändert, alle anderen spalten auf (Tab. 6).

Experimenteller Teil

Die Darstellung der Ausgangssalze erfolgte durch Auflösen von HgO in möglichst geringem Überschuß der entsprechenden Säuren.

Analyse

- Quecksilber: Auflösen in wäßrigen NH_3 — $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Lösungen und Elektrolyse.
- Stickstoff: Auflösen in HCl , Fällung von Hg mit K_2S . Überdestillieren von NH_3 mit NaOH in $0,1n$ - HCl . Vor Rücktitration mit $0,1n$ - KOH Wegkochen kleiner H_2S -Mengen.
- Nitrat: Die Restlösung nach der Stickstoffbestimmung wird mit Devarda-Legierung versetzt und weiter destilliert.
- Perchlorat: Reduktion der nach der Elektrolyse Hg -freien Lösung mit Ti(III) -Sulfat und potentiometrische Titration mit AgNO_3 .
- Sulfat: als BaSO_4 aus HCl -Lösung.
- Chromat: Verglühen zur Cr_2O_3 .
- Phosphat: als $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.



Ber. Hg 72,0, NH_3 6,10, NO_3 22,25.
Gef. Hg 72,0, NH_3 6,25, NO_3 22,30.



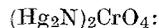
Ber. Hg 84,07.
Gef. Hg 83,50.



Ber. Hg 77,95, NH_3 3,31, ClO_4 19,32.
Gef. Hg 77,20, NH_3 3,60, ClO_4 18,90.



Ber. Hg 84,95, NH_3 3,59, SO_4 10,17.
Gef. Hg 81,90, NH_3 3,60, SO_4 10,30.



Ber. Hg 84,78, NH_3 3,60, CrO_4 12,26.
Gef. Hg 84,40, NH_3 3,20, CrO_4 12,30.

$(\text{Hg}_2\text{N})_2\text{HPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$:

Ber. Hg 84,96, NH_3 3,61, HPO_4 10,16.

Gef. Hg 82,00, NH_3 4,70, HPO_4 11,70.

Gewichtsverlust bei 200° : 1,5% (ber. für 1 H_2O 1,91%).

Die Röntgenpulverdiagramme wurden mit einem Gerät „Kristalloflex IV“ von Siemens aufgenommen, $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung. Die angegebenen Intensitäten entsprechen den Schreiberausschlägen. Kristallgröße: Nitrat bis 0,5 mm, Amidonitrat, Perchlorat und Sulfat 0,2 mm, Hydrogenphosphat und Chromat 0,02 mm.