ANWENDUNG DER THEORIE DER KOMPLEXIONEN AUF DIE REAKTIONSFÄHIGKEIT VON QUECKSILBERCYANID GEGEN SILBERSALZE UND GEGEN ALKALIHYDROXYDE.

Von K. A. Hofmann und H. Wagner.

(Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Königl. Akademie der Wissenschaften zu München.)

Wir haben früher¹⁾ gezeigt, daß Quecksilbercyanid mit Silberacetat und mit Silbernitrit sofort Cyansilber liefert, was der allgemeinen Voraussicht insofern widerspricht, als Silbernitrat bekanntlich fast kein Cyansilber aus dem Quecksilbercyanid ausfällt, sondern sich mit diesem zu dem Komplexsalze

vereinigt.

Auch fanden wir, daß der seit Scheele gültige Satz²⁾: „Quecksilbercyanid wird von wässerigen Alkalien nicht angegriffen“, durchaus falsch ist. Vielmehr verbindet sich Quecksilbercyanid mit Alkalihydroxydul zu schön kristallisierten Produkten, wie z. B.

und

Höchst konzentrierte Lauge färbt Quecksilbercyanid gelb wie freies Quecksilberoxyd.

Die genaue physikalisch-chemische Untersuchung, über die wir im folgenden berichten werden, hat ergeben, daß die genannten, auf den ersten Blick hin so abnormen Fälle sich auf die, allen löslichen Quecksilbersalzen, und insbesondere auch dem Quecksilbercyanid eigene Fähigkeit, Doppelsalze zu bilden, zurückführen lassen.

Diesen Doppelsalzen oder besser diesen Komplexsalzen entsprechen in Lösung zumeist Komplexionen $\text{HgY}_2 \text{X}'$, deren Untersuchung wir besonders Abegg³⁾ und seinen Mitarbeitern verdanken. Nach thermochemischen Bestimmungen sind Komplexe von $\text{Hg Cy}_2 \text{X}'$ in wässerigen Lösungen vorhanden und zwischen diesen, dem Neutralteile und den Einzelionen bildet sich das Gleichgewicht

Wir fanden, daß außer den Säureionen, wie NO_3' , $\text{CH}_3 \text{CO}_2'$, CO_3'' , namentlich das Hydroxylion in bedeutendem Maße angelagert wird. Seine Komplexkonstante, welche die Konzentration des Anions $\text{Hg Cy}_2 \text{OH}'$ vorstellt, falls die Konzentration des Neutralteiles Hg Cy_2 und des Einzelions OH' gleich 1 gesetzt wird, beträgt 1,679 während diese Größe für NO_3' nur = 0,44 ist.

Durch die Bindung von Anionen an Hg Cy_2 werden nun die Cyangruppen beweglich, d. h. fähig, ihre normalen Ionenreaktionen zu geben, und zwar wirken die OH' , $\text{CH}_3 \text{CO}_2'$ - und NO_2' -Ionen in diesem Sinne viel stärker als das NO_3' -Ion. Deshalb fällt aus Quecksilbercyanid durch Silbernitrat das Cyansilber nur in sehr kleiner Menge aus, während durch Silberoxyd, Silberacetat und Silbernitrit viel Cyansilber abgeschieden wird.

Da Varet¹⁾ gefunden hat, daß die Komplexe von Quecksilbercyanid und Jodiden in wässriger Lösung mit Pikrat sofort die den Cyanionen eigene Isopurpuratreaktion geben, während die Lösungen der Brom- und Chlorcyanide erst bei höherer Temperatur deutlich färben, darf allgemeiner gesagt werden: Die Fähigkeit der Komplexe $\text{Hg Cy}_2 \text{X}'$, die Cyanreaktionen zu geben (Cyanionen auszusenden), hängt mit der Elektroaffinität von X' zusammen, indem sehr starke Ionenbildner, wie NO_3' , an der Stelle von X' das Gefüge von Hg Cy_2 nur sehr wenig lockern, während mittelstarke Ionenbildner deutlich und schwache Ionenbildner, wie OH' , sehr stark in diesem Sinne wirken.

Dieser Zusammenhang zwischen Anlagerungsfähigkeit, Lockerung des Neutralteiles und Elektroaffinität im Sinne von Abegg²⁾ und Bodländer soll später noch ausführlicher behandelt werden als es in dieser Mitteilung zulässig erscheint.

Eine sehr interessante Umlagerungsfähigkeit des Quecksilbercyanides hat Vincenzo Borelli³⁾ nachgewiesen, indem er feststellte, daß die früher als Doppel- oder Komplexsalze aufgefaßten Verbindungen von Quecksilbercyanid mit anderen Quecksilbersalzen einfache Molekulargröße besitzen, und demgemäß gemischte Salze sind im Sinne der Formeln wie Cyanmercurinitrat $\text{Hg Cy} \cdot \text{NO}_3$, Cyanmercuriacetat $\text{Hg Cy} \cdot (\text{CO}_2 \text{CH}_3)$, Cyanmercurioxyd $\text{Hg Cy} \cdot \text{OH}$. Wir werden von dieser Erkenntnis im folgenden vielfach Gebrauch machen.

1. Verhalten von Quecksilbercyanid gegen Silbersalze.

Schon Wöhler⁴⁾ hat gefunden, daß Quecksilbercyanid durch Silbernitratlösung als Doppelsalz $\text{Hg Cy}_2 \cdot \text{NO}_3 \text{ Ag} + 2 \text{H}_2 \text{O}$ in Form von farb-

1) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **41**, 317 und 1628 (1908).

2) Beilstein [I.], 1415 (1893).

3) cf. Abegg, Handb. d. anorg. Chemie [2] **2** 638.

1) Ann. chim. phys. [7] **8**, 278.

2) Siehe Zeitschr. f. anorg. Chemie **20**, 479, 491.

3) Gaz. chim. ital. [I] **38**, 361.

4) Pogg. Ann. **1**, 231.

losen rhombischen Säulen gefällt wird. Löst man dieses Salz in reinem Wasser, so tritt eine Trübung von Cyansilber auf und die bei 0° bereitete Lösung enthält außer Silbernitrat und Quecksilbercyanid auch das gemischte Salz $HgCyNO_3$, allerdings nur in geringer Menge. Die genaue Analyse dieser Lösung und die Gefrierpunktserniedrigung gegenüber reinem Wasser und den Einzelslösungen führen uns zu dem Schlusse, daß $HgCy_2 \cdot NO_3 Ag$ in wässriger 0,018 molarer Lösung fast vollkommen in die Ionen $HgCy_2 \cdot NO_3' + Ag'$ zerfällt und daß $HgCy_2 \cdot NO_3'$ selbst wieder mit $HgCy_2$ und NO_3' im Gleichgewichte¹⁾ steht. Ein Austritt von Cyanionen im Sinne der Gleichung:

erfolgt nur in verschwindend kleinem Maße. Wenn aber an Stelle von Silbernitrat das Silberacetat oder Silbernitrit verwendet wird, dann fällt Cyansilber in großer Menge aus. Z. B.:

1. 0,00618 Mol $HgCy_2 + 0,06$ Mol $AgCO_2CH_3$ in 1 Liter geben bei 90° 0,00536 Mol $AgCN$.
2. 0,010 Mol $HgCy_2 + 0,0384$ Mol $AgCO_2CH_3$ in 1 Liter geben bei 90° 0,0071 Mol $AgCN$.
3. 0,021 Mol $HgCy_2 + 0,021$ Mol $AgNO_2$ in 1 Liter geben bei 90° 0,010 Mol $AgCN$.

Durch Bestimmung des Silbergehaltes der Niederschläge werden diese als reines Cyansilber erkannt. Aus den Filtraten von 1 und 2 schied sich beim Eindunsten zunächst Silberacetat, dann das gemischte Salz $HgCy(CO_2 \cdot CH_3)$ neben unverbrauchtem Quecksilbercyanid ab.

Dieser sehr auffallende Unterschied zwischen Silbernitrat einerseits, Silberacetat und Silbernitrit andererseits läßt sich einfach erklären, wenn man annimmt, daß ebenso wie zwischen Silbernitrat und Quecksilbercyanid auch zwischen Silberacetat bzw. Silbernitrit und Quecksilbercyanid zunächst die Bildung von Komplexsalz $HgCy_2 \cdot XAg$ oder der entsprechenden Ionen $HgCy_2 \cdot X'$ erfolgt, und daß dann sekundär Cyansilber austritt oder die Ionen $HgCy_2 \cdot X'$ Cyanionen aussenden, die dann durch die Silberionen gefällt werden. Jedenfalls spielt die Eigenart von X , also dem Anion des Silbersalzes, eine entscheidende Rolle, insofern als das Komplexsalz $HgCy_2 \cdot XAg$ oder dessen Ion $HgCy_2 \cdot X'$ beständig ist, wenn X ein starker Ionenbildner ist, also große Elektroaffinität besitzt wie das NO_3 -Ion, während schwache Ionenbildner von geringer Elektroaffinität, wie NO_2' und CH_3CO_2' , keine innerlich beständigen Komplexe liefern, sondern Cyan als Cyansilber austreten lassen.

Wie man aus 1 mit 3 sieht, ist der Umsatz zwischen Quecksilbercyanid und Silbersalz unvollständig, indem auch bei zehnfachem Ueberschusse an Silberacetat doch noch nicht ganz

die Hälfte des im Quecksilbercyanid enthaltenen Cyans gefällt wird.

Diese Unvollständigkeit läßt erkennen, daß das Produkt des Umsatzes die Fällung von Cyansilber teilweise verhindert, d. h. also Cyansilber wieder auflöst. Als Produkt des Umsatzes zwischen Quecksilbercyanid und Silberacetat kommt außer dem niederfallenden Cyansilber nur das Cyanmercuriacetat¹⁾ $HgCy(CO_2CH_3)$ als gelöst bleibend in Betracht.

In der Tat löst dieses Cyansilber in erheblichem Maße auf:

1. 0,00512 Mol $HgCy(CO_2CH_3)$ in 200 ccm Wasser lösen bei Zimmertemperatur 0,00266 Mol $AgCN$.

Natürlich löst auch Mercuriacetat Cyansilber:

2. 0,003 Mol $Hg(CO_2CH_3)_2$ in 200 ccm Wasser lösen bei Zimmertemperatur 0,0034 Mol $AgCN$.

Allerdings besitzen diese Werte nur annähernde Gültigkeit, da, wie aus dem später folgenden hervorgeht, trotz mehrtägigem Schütteln doch der Sättigungszustand noch nicht erreicht war. Doch lassen 1 und 2 erkennen, daß aus Cyanmercuriacetat und Cyansilber wieder Quecksilbercyanid zurückgebildet wird, was auch durch Kristallisationsversuche bestätigt wurde, und daß demnach der Umsatz zwischen Cyanquecksilber und Silberacetat unvollständig bleiben muß.

Zur Kontrolle werden durch mehrtägiges Schütteln bei Zimmertemperatur noch folgende Löslichkeiten annähernd bestimmt:

	Cyansilber
200 ccm reines Wasser lösen	0,001 g
0,6 g Silberacetat in 200 ccm Wasser lösen	0,001 „
1,4 g Natriumacetat in 200 ccm Wasser lösen	0,001 „
0,6457 g Quecksilbercyanid in 200 ccm Wasser lösen	0,0022 „

Es findet also bei der Fällung von Cyansilber aus Quecksilbercyanid und Silberacetat, wo nach den stöchiometrischen Verhältnissen Mercuriacetat nicht auftreten kann, die rückläufige, d. h. Cyansilber wieder lösende Umsetzung nur zwischen dem Cyanmercuriacetat $HgCy(CO_2CH_3)$ und dem Cyansilber statt nach dem Schema:

Im Gleichgewichtszustande befinden sich in dem Systeme Quecksilbercyanid - Silberacetat - Wasser die Stoffe:

$HgCy_2$, $HgCy(CO_2CH_3)_2$, $AgCy$, Ag' , CH_3CO_2' in folgender Wechselwirkung:

1) cf. Vincenzo Borelli, Gaz. chim. ital. [1] 38, 361.

2) In erster Annäherung als undissoziiert betrachtet, da nach Borelli die Leitfähigkeit nur etwa $\frac{1}{100}$ von der des Cyanmercuriperchlorates beträgt und das Molekulargewicht zu 230 statt 285 gefunden wurde.

1) Siehe weiter unten das Gleichgewicht $HgCy_2 + KNO_3$.

Da bei der Schwerlöslichkeit von Cyansilber dessen Konzentration konstant bleibt, ist der Massenwirkungsfaktor

$$k = \frac{\text{Konz. Ag}^+ \cdot \text{Konz. CH}_3\text{CO}_2' \cdot \text{Konz. Hg Cy}_2}{\text{Konz. Hg Cy}(\text{CO}_2\text{CH}_3)}$$

Er stellt das Verhältnis dar zwischen den Konzentrationen von Quecksilbercyanid und Silberacetat zu der des bei der Reaktion entstehenden Cyanmerkuriacetates, dem seinerseits je ein Mol Ag Cy als Niederschlag entspricht.

Die Richtigkeit der soeben ausgeführten Erörterungen läßt sich am besten beweisen durch die Prüfung, ob k bei wechselnden Konzentrationen konstant bleibt.

Wir bestimmten zu diesem Zwecke die aus Quecksilbercyanid und Silbernitratlösung in Gegenwart von Natriumacetat bei $+90^\circ$ ausfallenden Mengen von Cyansilber.

1. 0,01280 Mol Hg Cy_2 + 0,02560 Mol Ag NO_3 + 0,02575 Mol Na-Acetat in 1 Liter liefern 0,00760 Mol Ag Cy .

2. 0,01280 Mol Hg Cy_2 + 0,02560 Mol Ag NO_3 + 0,05150 Mol Na-Acetate in 1 Liter liefern 0,00930 Mol Ag Cy .

Analytisch geprüft erwiesen sich die Fällungen als reines Cyansilber.

Da je einem Mol Ag Cy ein Mol $\text{Hg Cy} \cdot (\text{CO}_2\text{CH}_3)$ entspricht und die Silberkonzentration um den Betrag des ausgefallenen Cyansilbers abnimmt, ist aus 1

$$k = 0,000224,$$

aus 2

$$k = 0,000259.$$

Um diese Konstanz von k und damit die Richtigkeit unserer Auffassung vom Gleichgewichte Quecksilbercyanid-Silberacetat-Wasser noch weiter zu bestätigen, stellten wir fest, wie groß die Menge Silberacetat ist, die in Gemischen von Quecksilbercyanid-Cyanquecksilberacetat-Lösungen eben eine Trübung von Cyansilber hervorruft.

Die Trübung trat ein bei 15° :

1. 0,0703 Mol Hg Cy_2 + 0,0137 Mol $\text{Hg}(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2$ + 0,0201 Mol $\text{Ag}(\text{CO}_2\text{CH}_3)$ in 1 Liter.

2. 0,0972 Mol Hg Cy_2 + 0,0151 Mol $\text{Hg}(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2$ + 0,0159 Mol $\text{Ag}(\text{CO}_2\text{CH}_3)$ in 1 Liter.

Nimmt man auch hier in erster Annäherung das Cyanmercuriacetat als nicht ionisiert an und setzt also $\text{Konz. Ag}^+ = \text{Konz. CH}_3\text{CO}_2'$, so folgt aus 1: $k = 0,000415$, aus 2: $k = 0,000544$, also der Größenordnung nach übereinstimmend mit den vorigen Werten. Völlige Gleichheit der Werte ist nicht zu erwarten, da die Versuche bei verschiedenen Temperaturen, nämlich 90 und 15° angestellt wurden und die

praktisch erreichbare Genauigkeit in beiden Fällen verschieden ist. Jedenfalls sind die durch Wägung des Cyansilbers erhaltenen Werte $k = 0,000224$ und $0,000259$ vorzuziehen.

Die Untersuchung des Verhaltens von Quecksilbercyanid gegen Silbersalze führte zu der Annahme, daß zunächst die Anionen der Silbersalze mit dem Quecksilbercyanid die komplexen Ionen $\text{Hg Cy}_2 \cdot X'$ liefern, aus denen um so weniger Cyanionen austreten, je größer die Elektroaffinität von X ist. Zumal das sehr stark elektroaffine NO_3^- -Ion wird einfach angelagert, ohne daß Cyansilber ausfällt. In welchem Maße diese Anlagerung stattfindet, wurde durch Löslichkeitsbestimmungen von Quecksilbercyanid in Kaliumnitratlösungen ermittelt.

1. 0,9574 Mol KNO_3 pro 1 Liter lösen bei 20° auf 0,5383 Mol Hg Cy_2 .

2. 0,4614 Mol KNO_3 pro 1 Liter lösen bei 20° 0,4619 Mol Hg Cy_2 .

3. Reines Wasser pro Liter löst bei 20° 0,3956 Mol Hg Cy_2 .

Wenn nun der Umsatz zwischen Kaliumnitrat und Quecksilbercyanid der Gleichung entspricht:

dann folgt

$$k = \frac{[\text{Hg Cy}_2] \cdot [\text{NO}_3']}{[\text{Hg Cy}_2] [\text{NO}_3']}$$

aus 1 zu 0,443, aus 2 zu 0,424, also hinreichend konstant, um die angenommene Gleichung zu bestätigen. Dieser Bindungsfaktor k wurde von uns (siehe weiter unten) für die Bindung von Hydroxylionen an Quecksilbercyanid zu 1,679 gefunden, für die Bindung von Cyanionen aus den Resultaten von Sherrill¹⁾ im Mittel zu 40 berechnet. Man sieht aus diesen Zahlen, daß die Bindungsfähigkeit an Quecksilbercyanid für schwache Ionenbildner viel größer ist als für starke.

Eine Umlagerung der Komplexionen im Sinne der Gleichung:

findet nicht nachweisbar statt, da Silbernitrat aus der Lösung von 1,4 g Hg Cy_2 und 1 g KNO_3 in 10 ccm Wasser nur das Salz $\text{Hg Cy}_2 \cdot \text{AgNO}_3$ fällt.

2. Vereinigung von Quecksilbercyanid mit dem Hydroxylion.

Wie früher mitgeteilt wurde, kristallisieren aus wässrigen bzw. alkoholischen Lösungen von Quecksilbercyanid und Alkalihydroxyden die Verbindungen $(\text{Hg C}_2\text{N}_2)_2 \cdot \text{KOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Hg C}_2\text{N}_2 \cdot \text{KOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Hg C}_2\text{N}_2 \cdot \text{KOH} + 2 \text{CH}_3\text{OH}$, $\text{Hg C}_2\text{N}_2 \cdot \text{KOH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, ferner $\text{Hg C}_2\text{N}_2 \cdot \text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Hg C}_2\text{N}_2 \cdot \text{NaOH} + 2 \text{CH}_3\text{OH}$,

1) Abegg, Handb. d. anorg. Chemie [2] 2, 65a.

$HgC_2N_2 \cdot NaOCH_3 + CH_3OH$, und zwar bei Konzentrationen, die noch nicht zur Abscheidung der Alkalien allein führen würden.

Neuerdings stellten wir eine analoge Verbindung von Phenolnatrium mit Quecksilbercyanid dar.

15 g Phenolnatrium wurden in 30 ccm Methylalkohol gelöst und 10 g Quecksilbercyanid zugefügt. Nach dem Wegdampfen des Methylalkohols und Ueberschichten mit trockenem Aether kristallisierten farblose rechteckige Platten von starker Doppelbrechung aus, die auf dem Neubauer-Tiegel abgesaugt und mit wenig Methylalkohol und Aether gewaschen wurden. Nach zwölfstündigem Trocknen im Vakuum über Phosphorpentoxyd entsprach die Zusammensetzung der Formel:

$HgCy_2 \cdot NaOH \cdot HOC_6H_5 \cdot CH_3OH$.
 0,1800 g Substanz: 0,0332 Na_2SO_4 und
 0,1004 HgS ,
 0,1322 g Substanz: 0,1302 CO_2 und 0,0356 H_2O ,
 0,1250 „ „ : 7,8 ccm Stickstoff bei 14°
 und 716 mm.

Für $HgCy_2 \cdot NaOH \cdot HOC_6H_5 \cdot CH_3OH$:

Gefunden:

C 26,86 H 3,01 N 6,91 Hg 48,07 Na 5,98.

Berechnet:

C 25,78 H 2,63 N 6,69 Hg 47,85 Na 5,50.

Wasser löst sofort ohne Rückstand, beim Kochen entweicht Phenol. Auch absoluter Alkohol löst sehr leicht, reiner Aether kaum. Verdünnte Kalilauge verändert die wässrige Lösung nicht, höchstkonzentrierte aber scheidet in der Wärme metallisches Quecksilber ab. Jodkalium liefert nach Zusatz von verdünnter Salzsäure viel Quecksilberjodid. Silbernitratlösung fällt Cyansilber in Menge aus. Ammoniak läßt zum Unterschiede vom Quecksilberoxycyanid die wässrige Lösung unverändert klar. Nach alledem ist eine tiefer greifende Veränderung nicht eingetreten, sondern die einzelnen Komponenten sind einfach aneinander gelagert.

Durch solche Bindungen an Alkali ist das Quecksilbercyanid reaktionsfähig geworden, indem es die oxydierende Wirksamkeit von zweiwertigem Quecksilber entfaltet und normale Reaktionen der Cyanionen zeigt. Z. B. erfolgt Abscheidung von metallischem Quecksilber aus einer Lösung von 5 g Quecksilbercyanid und 3 g Aetzkali in 50 ccm Wasser beim Erwärmen mit Traubenzucker, Glycerin, Rohrzucker, Aethylalkohol. Durch Acetylen¹⁾ wird das explosive Quecksilberacetylid gefällt, wie ja auch Quecksilberoxyd mit Acetylen in diesem Sinne reagiert. Sehr konzentrierte Kalilauge läßt die Abspaltung von gelbem Quecksilberoxyd direkt wahrnehmen und führt in Gegenwart von Aethylalkohol zu

dem explosiven Mercarbid¹⁾ $C_2Hg_6O_4H_2$, das die vorhergehende Bildung von Quecksilberoxyd voraussetzt. Auch gegen Hydroperoxyd²⁾ verhält sich eine Lösung von Quecksilbercyanid in Gegenwart von Alkali ähnlich wie Quecksilberoxyd, indem unter Sauerstoffentwicklung metallisches Quecksilber ausfällt.

Die Cyanionen lassen sich in alkalischer Quecksilbercyanidlösung nachweisen durch die Bildung von Isopurpurat, Benzoin, Cyanat und Harnstoff sowie insbesondere durch die Fällbarkeit von Cyansilber mittels Silbernitrat.

Es liefern nämlich $HgCy_2$ zu 0,00301 Mol, KOH zu 0,001504 Mol und $AgNO_3$ zu 0,0118 Mol in 20 ccm Wasser gelöst einen Niederschlag von $AgCN$ zu 0,00138 Mol. Der Silbergehalt in dem so ausgefallten und mit einprozentiger Salpetersäure ausgewaschenen Cyansilber wurde zu 80,2% Ag gefunden, für $AgCN$ berechnet 80,5% Ag . Das Filtrat vom Cyansilber enthält Quecksilberoxycyanid $Hg \cdot CN \cdot OH$.

Für ein Hydroxylion, das mit der Lauge zugeführt wurde, gelangt also schließlich nahezu ein Cyan als Cyansilber zur Fällung.

Um den Zustand des Systems Quecksilbercyanid-Alkalihydroxyd in wässriger Lösung zu erforschen, bestimmten wir die Löslichkeit von Quecksilbercyanid in Natron- und Kalilauge von verschiedenen Konzentrationen bei +20° indem überschüssiges Quecksilbercyanid mit den titrimetrisch kontrollierten Lösungen aus reinstem Aetzkali zunächst bei +25° während 48 Stunden und dann bei +20° während 24 Stunden geschüttelt wurde.

1. 0,9475 Mol $NaOH$ pro 1 Liter lösen 0,79603 Mol $HgCy_2$.

2. 0,4775 Mol $NaOH$ pro 1 Liter lösen 0,5977 Mol $HgCy_2$.

3. 0,2350 Mol $NaOH$ pro 1 Liter lösen 0,4840 Mol $HgCy_2$.

Reines Wasser pro 1 Liter löst 0,3956 Mol $HgCy_2$.

Als Bodenkörper bleibt Quecksilbercyanid zurück.

Da Natriumhydroxyd in normaler Lösung zu mehr als 70% in 0,1 n. Lösung zu annähernd 90% in Na^+ - und OH^- -Ionen gespalten ist, und da Kaliumhydroxyd, in äquivalentem Verhältnisse angewendet, fast genau so viel Quecksilbercyanid löst als Natriumhydroxyd, wird die Erhöhung der Löslichkeit von Quecksilbercyanid in Laugen durch die Hydroxylionen bewirkt, indem sich diese mit dem Quecksilbercyanid zu den komplexen $HgCy_2 \cdot OH^-$ -Ionen verbinden nach der Gleichung:

1) Hofmann, l. c. 31, 1904 und 33, 1328.

2) Kolb, Chem.-Ztg. 25, 21.

Der das Gleichgewicht beherrschende Faktor

$$k = \frac{\text{Konz. Hg Cy}_2 \cdot \text{OH}'}{\text{Konz. Hg Cy}_2 \cdot \text{Konz. OH}'}$$

bleibt hinreichend konstant, um diese Annahme zu bestätigen; denn es folgt aus 1: $k = 1,85$, aus 2: $k = 1,86$, aus 3: $k = 1,52$.

Für Kaliumhydroxyd wurde bestimmt:

0,3286 Mol KOH pro 1 Liter lösen 0,5179 Mol Hg Cy₂.

Reines Wasser pro 1 Liter löst 0,3956 Mol Hg Cy₂.

Danach ist $k = 1,50$.

Lithiumhydroxyd ist nach der Gefrierpunktbestimmung von Arrhenius¹⁾ in 0,127 n. LiOH-Lösung völlig dissoziiert und unterscheidet sich auch nach der Verseifungsgeschwindigkeit von Essigester kaum von äquivalenten Natron- oder Kalilösungen. Wir fanden aber bei wiederholten Bestimmungen mit titrimetrisch und gewichtsanalytisch kontrollierten Lösungen die Löslichkeit von Quecksilbercyanid in Lithionlaugen geringer als bei entsprechend konzentrierter Natron- oder Kalilauge.

1. 0,97 Mol LiOH pro 1 Liter lösen 0,6543 Mol Hg Cy₂.

2. 0,48 Mol LiOH pro 1 Liter lösen 0,55 Mol Hg Cy₂.

3. 0,243 Mol LiOH pro 1 Liter lösen 0,484 Mol Hg Cy₂.

4. Reines Wasser pro 1 Liter löste 0,390 Mol Hg Cy₂.

Die Komplexkonstante

$$k = \frac{[\text{Hg Cy}_2 \cdot \text{OH}']}{[\text{Hg Cy}_2] \cdot [\text{OH}]}$$

folgt aus 1 zu 0,959, aus 2 zu 1,282, aus 3 zu 1,618, wächst also mit abnehmender Konzentration und nähert sich den für Natron- oder Kalilauge gültigen Werten so sehr, daß auch für Lithiumhydroxyd die Erhöhung der Löslichkeit von Quecksilbercyanid den Hydroxylionen zugeschrieben werden darf und die Existenz von Hg Cy₂ · OH'-Komplexen bestätigt wird. Die bei höheren Konzentrationen zu niedrig gefundenen k -Werte lassen sich am einfachsten durch die Annahme erklären, daß LiOH bei 1 und 2 weniger freie Hydroxylionen bietet als NaOH und KOH.

Aus der Gefrierpunktserniedrigung in wässriger Lösung folgen nahe übereinstimmende Werte für k .

Verwendet wurden A = 0,1 n. Kalilauge, B = 0,1 n. Natronlauge und C = 0,1 n. Quecksilbercyanidlösung.

1. 50 ccm von A mit 50 ccm Wasser zeigte $A = 0,212$, also Molzahl pro Liter = 0,114.

2. 50 ccm von C mit 50 ccm Wasser zeigte $A = 0,108$, also Molzahl pro Liter = 0,0584.

3. 50 ccm von A mit 50 ccm von C zeigte $A = 0,312$, also Molzahl pro Liter = 0,1680.

Für k folgt daraus = 1,549.

4. 50 ccm von B mit 50 ccm Wasser zeigte $A = 0,213$, also Molzahl pro Liter = 0,1151.

5. 50 ccm von C mit 50 ccm Wasser zeigte $A = 0,108$, also Molzahl pro Liter = 0,0584.

6. 50 ccm von B mit 50 ccm von C zeigte $A = 0,311$, also Molzahl pro Liter = 0,1681.

Für k folgt daraus = 1,956.

Zu den Bestimmungen wurden stets gleiche Volumina der Lösungen verwendet.

Aus den Bestimmungen der Leitfähigkeiten von Lösungen, die 0,0365 Mol Hg Cy₂ pro Liter und 0,0091 — 0,0365 Mol Natronlauge pro Liter enthielten, ergab sich bei 25° $k = 1,97$ bis 2,4, wobei aber die Beweglichkeit der Ionen Hg(CN)₂ OH' nur schätzungsweise = 40 gesetzt wurde.

Aus dem Vergleiche der Verseifungsgeschwindigkeit von Aethylacetat durch 0,0365 molare Natronlauge allein und in Gegenwart von 0,0365 Mol Quecksilbercyanid folgt für k bei 25° = 1,796.

Die Unterschiede zwischen den einzelnen k -Werten bleiben nahezu innerhalb der Fehlergrenzen, so daß die Gleichung

den Hauptvorgang zwischen Quecksilbercyanid und Alkalihydroxyd richtig ausdrückt. Aus den zuverlässigsten Bestimmungen mittels der Löslichkeitsbestimmung folgt $k = 1,679$ im Mittel als das Verhältnis der Konzentration von Hg Cy₂ OH' zu dem Produkte der Konzentrationen von Hg Cy₂ und OH'.

Allerdings muß in zweiter Linie auch eine Umlagerung im Sinne der Gleichung

eintreten, da ja, wie vorausgehend schon erwähnt wurde, die Quecksilbercyanid-Alkalihydroxydlösungen normale Reaktionen auf Cyanionen geben. Doch ist im Gleichgewicht die Geschwindigkeit der Dissoziation nur gering und demgemäß die Konzentration der Cyanionen wie auch der Hg Cy OH-Moleküle klein, da die Bildung von Benzoin sehr langsam verläuft und kein Hg Cy OH ausfällt.

Von diesem sind nach V. Borelli bei 0° nur 0,02 Mol pro Liter, bei 90° 0,2 Mol pro Liter löslich, also bei 20° höchstens etwa 0,085 Mol, während aus unseren Bestimmungen der Löslichkeit von Quecksilbercyanid in Natronlauge hervorgeht, daß 0,4004 Mol Hg Cy₂ OH' pro 1 Liter gelöst bleiben. Ueberhaupt konnten wir auch bei noch viel größeren Laugekonzentrationen in Wasser nicht die Abscheidung von Quecksilberoxycyanid beobachten, sondern nur bei den höchst konzentrierten Alkalilösungen gelbes Quecksilberoxyd auftreten sehen. Auch

1) cf. Abegg, Handb. d. anorg. Chemie [2] 1, 132.

aus dem Verhalten gegen Ammoniak geht hervor, daß in den Quecksilbercyanidalkalilösungen nur sehr wenig Quecksilberoxycyanid $Hg \cdot Cy \cdot OH$ zugegen sein kann, da dieses aus wässriger Lösung durch Ammoniak auch in Gegenwart von Kalilauge als weißer Niederschlag gefällt wird, während 1,305 g $Hg Cy_2 + 0,1840$ g KOH in 10 ccm Wasser gelöst auf Zusatz von 2 ccm konzentriertem Ammoniak nicht einmal eine Trübung zeigen.

Die Tatsache, daß Silbernitrat aus der Lösung von 0,00301 Mol $Hg Cy_2 + 0,001504$ Mol KOH in 20 ccm Wasser 0,00138 Mol $Ag CN$, also die dem Alkali nahe äquivalente Menge Cyansilber ausfällt, kann nicht gegen unsere Behauptung sprechen, da Cyansilber in Wasser praktisch unlöslich ist und demgemäß die aus der Lösung herausgeschafften Cyanionen von den $Hg Cy_2 \cdot OH^-$ -Ionen nachgeliefert werden müssen, solange bis fast nur noch $Hg Cy \cdot OH^-$ vorhanden ist, das nach Borelli¹⁾ in wässriger Lösung nur ganz wenig dissoziiert.

In komplizierterer Weise als Kalilauge oder Natronlauge wirkt Sodalösung auf das Quecksilbercyanid ein, denn aus der Löslichkeitserhöhung ist zu schließen, daß außer den Hydroxylionen, die nach Shields²⁾ in einer Lösung von 0,1 Mol $Na_2 CO_3$ pro Liter zu etwa 6% vorhanden sind, beteiligen sich auch die CO_3^{--} -Ionen an dem Lösungsgleichgewicht von Quecksilbercyanid.

1. 0,4943 Mol $Na_2 CO_3$ pro Liter lösen bei 20° auf 0,4956 Mol $Hg Cy_2$.
2. 0,2443 Mol $Na_2 CO_3$ pro Liter lösen bei 20° auf 0,4464 Mol $Hg Cy_2$.
3. 0,1250 Mol $Na_2 CO_3$ pro Liter lösen bei 20° auf 0,4147 Mol $Hg Cy_2$.
4. Reines Wasser pro Liter löst bei 20° auf 0,3952 Mol $Hg Cy_2$.

Wenn nun die Unterschiede in der Löslichkeit von Quecksilbercyanid nur durch die Bindung an Hydroxylionen zustande kämen, dann müßte aus 1 die Konzentration

$$Hg Cy_2 \cdot OH^- = 0,4956 - 0,3952 = 0,1004 \text{ sein.}$$

Nun läßt sich die Hydrolyse der Soda in wässriger Lösung ausdrücken durch die Gleichung:

Der Faktor

$$k = \frac{\text{Konz. } CO_3^{--}}{\text{Konz. } HCO_3^- \cdot \text{Konz. } OH^-}$$

folgt aus obenstehenden Werten von 1 = 7,863, von 2 = 14,58, von 3 = 64,34, bleibt also keineswegs konstant. Zudem liefern die Messungen der Verseifungsgeschwindigkeit von

Aethylacetat in Gegenwart von Soda durch Shields¹⁾ ganz andere Werte für k , nämlich bei 0,1900 Mol $Na_2 CO_3$ pro Liter $k = 280,0$, bei 0,0940 Mol $Na_2 CO_3$ pro Liter $k = 247,8$, bei 0,0477 Mol $Na_2 CO_3$ pro Liter $k = 199,1$.

Aus dem Vergleiche unserer k -Werte mit denen von Shields folgt, daß die Anzahl der CO_3^{--} -Ionen pro Liter, die mit 1 OH^- -Ion und 1 HCO_3^- -Ion im Gleichgewicht stehen, in Anwesenheit von Quecksilbercyanid weit kleiner ist als ohne dieses, und zwar bei 0,2 Mol Soda ungefähr im Verhältnis von 14 : 280. Also verbrauchen Quecksilbercyanidmoleküle CO_3^{--} -Ionen wohl zur Bildung von $Hg Cy_2 CO_3^{--}$ -Komplexen, da ja auch OH^- - und NO_3^- -Ionen solche Gebilde liefern. Bei wachsender Verdünnung steigt die relative Zahl der CO_3^{--} -Ionen, wie aus dem Anwachsen k in 3 = 64,34 hervorgeht, weil die $Hg Cy_2 CO_3^{--}$ -Komplexe dissoziieren.

Wie in den Quecksilbercyanid-Alkalihydroxydlösungen, so ist auch in Gegenwart von Soda das Cyan des Quecksilbercyanids reaktionsfähig. Z. B. gibt die Lösung von 1,045 g $Hg Cy_2$ und 0,133 g $Na_2 CO_3$ in 10 ccm Wasser mit 1 ccm einer zehnprozentigen Silbernitratlösung sofort eine starke Fällung von Cyansilber.

Schluß.

In der vorstehenden Mitteilung wurde nachgewiesen, daß Quecksilbercyanid außer mit den Säureanionen sich namentlich auch mit dem Hydroxylion verbinden kann, und daß durch solche Bindungen der an sich sehr feste Zusammenhalt des Quecksilbercyanidmoleküls um so mehr gelockert wird, je weniger starke Ionenbildner die angelagerten negativen Teile sind.

Orientierende Versuche darüber, ob andere Cyanide ein ähnliches Bindungsvermögen wie das Quecksilbercyanid besitzen, hatten bei dem Cyansilber Erfolg insofern, als festgestellt werden konnte, daß dieses Cyanid sich in reiner heißer Lauge beträchtlich auflöst und nach dem Erkalten in feinen Nadelchen auskristallisiert.

Eine Lösung von 3 g Natrium in 70 ccm Wasser wurde auf dem Wasserbade mit frisch gefälltem Cyansilber gesättigt. Aus dem heißen Filtrat schieden sich allmählich feine, verfilzende, fast farblose Nadelchen in einer Menge = 0,098 g vakuumtrocken ab. Die Silberbestimmung ergab 80,20% Ag statt 80,5% für $Ag CN$ berechnet. Auch die qualitative Untersuchung ließ keinen Zweifel darüber, daß die Nadelchen reines Cyansilber sind.

Uebrigens hat auch Bloxam²⁾ gefunden, daß Cyansilber von heißer konzentrierter Soda oder

1) Gaz. chim. ital. [I] 38, 361.

2) Zeitschr. f. physik. Chemie 12, 167 (1893).

1) Zeitschr. f. physik. Chemie 12, 167 (1893).

2) Chem. News 50, 155

Kaliumcarbonatlösung aufgenommen und beim Abkühlen in feinen Nadeln wieder abgeschieden wird.

Berücksichtigt man noch, daß Cyansilber sich auch mit Silbernitrat zu einem kristallisierten

Doppelsalze vereinigt, so kann eine allerdings beschränkte Analogie zwischen Cyansilber und Cyanquecksilber im Verhalten gegen Laugen und gegen Silbernitrat zugegeben werden.

(Eingegangen: 18. Mai.)

ÜBER DIE BEIM ZUSAMMENPRESSEN DES PULVERS ZWEIER METALLE ERHALTENEN KONGLOMERATE.

Von G. Tammann.

ewöhnlich erhält man Legierungen durch Zusammenschmelzen zweier oder mehrerer Metalle. Das erhaltene Kristallkonglomerat hat sich dann während der Kristallisation gebildet und eventuell durch Umwandlungen, die bei tieferer Temperatur liegen, verändert. Ein anderer Weg zu den Legierungen könnte durch Zusammenpressen des Pulvers der Komponenten bei höheren Drucken führen. Nach den Mitteilungen von Spring¹⁾ scheint es nicht ausgeschlossen, daß dieser Weg zu Kristallkonglomeraten führt, welche mit den durch Zusammenschmelzen erhaltenen zum Teil identisch sind. Denn W. Spring gibt an¹⁾, daß beim Zusammenpressen der Komponenten des Roseschen Metalles und der Woodschen Legierung die bei 5000 Atmosphären erhaltenen Preßstücke sich bei Temperaturen verflüssigten, die von den Schmelzpunkten der durch Zusammenschmelzen erhaltenen Legierungen nicht wesentlich verschieden sind. Allerdings hat schon Hallock²⁾ darauf aufmerksam gemacht, daß beim Mischen auch unter gewöhnlichem Drucke der pulverförmigen Komponenten jener Legierungen, die Schmelzung schon tief unterhalb der Schmelzpunkte der Komponenten (wahrscheinlich bei einem der eutektischen Punkte) erfolgt. Andererseits gibt aber Spring an¹⁾, daß man durch wiederholtes Zusammenpressen und Raspeln von Zink und Kupfer ein Konglomerat erhalten kann, welches nur etwas dunkler gefärbt ist als das gewöhnliche Messing. Die Frage, ob der Druck an sich legierungsbildend wirkt, indem er die Diffusionsgeschwindigkeit der miteinander zusammengepreßten Metalle wesentlich erhöht und dadurch Anlaß zur Bildung von Verbindungen, die für viele der durch Zusammenschmelzen ihrer Komponenten erhaltenen Legierungen charakteristisch sind, ist also bisher nicht entschieden. Zur Entscheidung dieser Frage kommen vor allen Dingen drei Methoden in Betracht: die mikroskopische, die thermische und die Bestimmung des elektrischen Widerstandes. Nach diesen Methoden hat Herr Dr. G. Masing³⁾ in meinem

Institute diese Fragen entschieden. Preßt man das Feilicht zweier Metalle, wie etwa *Zn* und *Cd* oder *Cu* und *Ag*, welche miteinander weder eine Verbindung eingehen, noch Mischkristalle bilden, im Verhältnisse ihrer Eutektika unter einem Drucke von 4000 Atmosphären zusammen, so sieht man auf der Erhitzungskurve dieser Preßstücke bei der eutektischen Temperatur der binären Mischungen eine Verzögerung des Temperaturanstieges, und etwa 10 bis 30° höher, je nach der Erhitzungsgeschwindigkeit, ist die Schmelzung durch Auflösung der größeren Stücke beendet. Thermisch unterscheiden sich also die durch Zusammenschmelzen erhaltenen Legierungen von den durch Zusammenpressen des Pulvers beider Komponenten erhaltenen nicht wesentlich. Dasselbe gilt auch für die Struktur der beiden Arten der Legierungen. Sie bestehen aus dicht aneinander liegenden Stückchen von *Zn* und *Cd* oder *Ag* und *Cu*. Doch war der Bau der durch Zusammenschmelzen erhaltenen Eutektika ein lamellarer, während das durch Zusammenpressen erhaltene Konglomerat aus regellos verteilten Körnern der beiden Metalle bestand. Außerdem sind die Kristalliten des lamellaren Eutektikums abgerundet, während in den Preßstücken die Körner der einzelnen Metalle auf der Schlißfläche als Fetzen erschienen.

Im Falle, daß die beiden Metalle keine Mischkristalle und keine Verbindung miteinander bilden und im flüssigen Zustande nur beschränkt miteinander mischbar sind, wird man auf der Erhitzungskurve des Preßstückes zwei Verzögerungen finden, deren Temperaturen um so näher den Schmelzpunkten der reinen Metalle rücken, je größer die Mischungslücke im flüssigen Zustande ist.

Bilden die beiden Komponenten eine Verbindung und mischen sie sich im flüssigen Zustande in allen Verhältnissen, im Kristallzustande aber nicht, so wäre, wenn die Verbindung sich durch Diffusion der kristallisierten Metalle ineinander nicht bilden würde und erst in der Flüssigkeit entstehen würde, der Beginn des Schmelzens eines Preßstückes bei einem eutektischen Punkte zu erwarten, welcher bei einer Temperatur unterhalb der beiden eutektischen Punkte *a* und *b* (Fig. 247) liegen müßte. Ein solcher Punkt wurde aber in keinem der untersuchten Fälle

1) Berl. Ber. **15**, 1 (1882).

2) Zeitschr. f. physik. Chemie **2**, 378 (1888).

3) Z. f. anorg. Chemie **62**, 265 (1909).