

Chromate und Quecksilbercyanid.

Von

D. STRÖMHOLM.

Im Anschluß zu meinen Untersuchungen über die Verbindungen von Chromaten und Quecksilberchlorid¹ habe ich nun auch die entsprechenden Verbindungen von Quecksilbercyanid untersucht. Nach den Arbeiten von früheren Verfassern und von mir sind Verbindungen von folgenden Klassen zu verzeichnen.

1. Verbindungen von neutralen Chromaten und $\text{Hg}(\text{CN})_2$. Nur das Kaliumsalz $[\text{K}_2\text{CrO}_4]_2[\text{Hg}(\text{CN})_2]_3[\text{H}_2\text{O}]_2$ ist dargestellt; es ist von vielen Verfassern beschrieben, jedoch ist der von mir beobachtete Kristallwassergehalt nicht früher erwähnt.

2. Verbindungen von Bichromaten und $\text{Hg}(\text{CN})_2$. Von KRÜSS und UNGER² sind mehrere hierhergehörende Verbindungen von Schwermetallen beschrieben, nämlich eine isomorphe Reihe $\text{Me}^n\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot [\text{Hg}(\text{CN})_2]_2(\text{H}_2\text{O})_7$, wo $\text{Me}^n = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Cd}$ ist, weiter $\text{CuCr}_2\text{O}_7 \cdot \text{Hg}(\text{CN})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und das früher von DARBY dargestellte Salz $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot \text{Hg}(\text{CN})_2$. Von WYROUBOFF ist ein, jedoch von KRÜSS und UNGER nicht wiedergefundenes Salz $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot \text{Hg}(\text{CN})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ erwähnt.

3. Verbindungen von Chlor-Chromatkomplexen mit $\text{Hg}(\text{CN})_2$. Ich habe nur ein hierhergehörendes Salz, von der Formel $(\text{NH}_4)_6 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_7\text{Cl}_4[\text{Hg}(\text{CN})_2]_6(\text{H}_2\text{O})_4$ dargestellt. Ich habe früher³ mehrere HgCl_2 -Verbindungen dargestellt von der Formel $\text{Me}^1_4\text{Cr}_2\text{O}_7\text{Cl}_2(\text{HgCl}_2)_4(\text{H}_2\text{O})_2$, welche also von einem anderen Chlor-Chromatkomplexe abzuleiten sind. Betreffend die Konstitution von diesen komplizierten Verbindungen mögen folgende Bemerkungen gemacht werden. Der positive Radikal ist wahrscheinlich nur Me^1 , alles übrige ist zum negativen Radikal zu führen. In diesem ist wohl als Kern das Ion Cr_2O_7 (oder vielleicht HCrO_4) anzunehmen, welches durch Hinzuaddierung von Cl-Ionen an noch unbesetzte Koordinationsplätze kompliziertere Ionen wie das vierwertige Ion $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{Cl}_2$ oder das sechswertige

¹ Z. anorg. Chem. 75, 277.

² Z. anorg. Chem. 8, 452.

³ l. c.

$\text{Cr}_2\text{O}_7\text{Cl}_4$ bildet, von welchen zwar nicht einfache Salze, dagegen die Additionsprodukte mit Quecksilberhaloiden dargestellt sind. Wie HgCl_2 bzw. $\text{Hg}(\text{CN})_2$ gebunden sind, ist unmöglich zu sagen; es wäre wohl naheliegend, sie bei den Chloratomen angelagert zu denken, aber da ja Additionsprodukte von Quecksilberhaloiden zu Bichromaten bekannt sind, könnte man sie wohl auch bei Sauerstoff gebunden annehmen; vielleicht sind nicht alle Quecksilberhaloidmoleküle immer auf ein und dieselbe Weise gebunden.

Ammoniumverbindungen.

$(\text{NH}_4)_6\text{Cr}_2\text{O}_7\text{Cl}_4[\text{Hg}(\text{CN})_2]_6(\text{H}_2\text{O})_4$. Dieses Salz hat, wie unten näher dargelegt wird, nur ein enges Existenzgebiet, aber aus geeigneten Lösungen ist es leicht rein zu bekommen. Ich habe Präparate von einer bedeutenden Zahl verschiedener Darstellungen analysiert.

Analysen:

0.7827 g gaben 0.5300 g HgS ($=58.38\%$ Hg) und 0.0587 g Cr_2O_3 ($=5.13\%$ Cr).

0.7839 g gaben 0.5318 g HgS ($=58.48\%$ Hg) und 0.0593 g Cr_2O_3 ($=5.18\%$ Cr).

0.8055 g gaben 0.5458 g HgS ($=58.41\%$ Hg) und 0.0606 g Cr_2O_3 ($=5.15\%$ Cr).

0.8019 g gaben 0.5439 g HgS ($=58.47\%$ Hg) und 0.0606 g Cr_2O_3 ($=5.17\%$ Cr).

0.2522 g gaben 0.0700 g AgCl ($=6.87\%$ Cl).

0.2686 g gaben 0.0766 g AgCl ($=7.05\%$ Cl).

0.5086 g gaben 0.1396 g AgCl ($=6.79\%$ Cl).

1.9025 g verloren bei 75° 0.0510 g ($=2.68\%$ H_2O).

1.4590 g verloren bei 75° 0.0386 g ($=2.65\%$ H_2O).

0.4905 g gaben 53.18 ccm N von 19° und 742 mm ($=12.38\%$ N).

Berechnet:		Gefunden:			
Hg	58.53	58.38;	58.48;	58.41;	58.47
Cr	5.08	5.13;	5.18;	5.15;	5.17
Cl	6.93	6.87;	7.05;	6.79	
$3\text{H}_2\text{O}$	2.63	2.68;	2.65		
$1\text{H}_2\text{O}$	0.88				
N	12.29	12.38			

Die Quecksilberbestimmungen sind so ausgeführt, daß die Substanz, in salzsaurem Wasser gelöst, mit Alkohol versetzt und dann in einem Kolben etwa eine Stunde auf siedendem Wasserbade er-

wärmt wurde; siehe übrigens meine Arbeit über Chromate und Quecksilberchlorid.¹

Für die Chlorbestimmung wurde die Substanz mit CaO geglüht, aus der mit ein wenig SO₂ reduzierten Lösung in Salpetersäure Chromhydrat mit Ammoniak gefällt, dann nach Ansäuerung AgCl gefällt. Es wurde in gewöhnlicher Weise konstatiert, daß bei dem Chlorsilber kein AgCN war.

Die Wasserbestimmung. Bei 75° verliert das Salz schnell an Gewicht; wenn es nicht längere Zeit als nötig erwärmt wird, nimmt es an der Luft bei Zimmertemperatur das ursprüngliche Gewicht schnell und vollständig wieder an; der Gewichtsverlust beruhte also vollständig auf Abgaben von Wasser. — Die Entscheidung darüber, ob auch Wasser, welches nicht so leicht weggeht, vorhanden ist, ist nur durch die Quecksilberbestimmung zu treffen; die Formel mit 3H₂O fordert 59.05% Hg. Die angeführten Analysen, sowie mehrere nicht angeführten, zeigen, daß sicherlich 4 Mol. H₂O anzunehmen sind, daß also nur $\frac{3}{4}$ des Wassers bei 75° weggeht. Es mag wohl erwähnt werden, daß von meinen ersten Analysen ein paar höhere Quecksilbergehalte, bis zu 58.86% Hg, anzeigten. Dieses dürfte auf folgendem Verhalten der Substanz beruhen. Sie zeigte sich im allgemeinen in meinem Exsikkator beständig, aber wenn sie mit „Keimen“ von der entwässerten Substanz versetzt wurde, gab sie in demselben Exsikkator langsam Wasser ab, und dasselbe geschah zuweilen auch mit Substanz, welche nicht mit Keimen versetzt war. Anfangs, da ich die Substanz vollständig exsikkatorbeständig glaubte, bereitete ich die Analysen derart vor, daß ich die Substanz einige Zeit im Exsikkator aufbewahrte; die erwähnten hohen Quecksilberwerte beziehen sich dann wahrscheinlich auf teilweise entwässerte Substanz. Später wurde immer die Substanz nach einigem Verwahren im Exsikkator eine Zeit an die Luft gestellt, ehe sie zur Analyse abgewogen wurde, und in dieser Weise sind alle oben mitgeteilten Quecksilberbestimmungen vorbereitet. — Eine mit „Keimen“ versetzte Probe verlor im Exsikkator unter mehreren Wochen an Gewicht, bis 3 Mol. H₂O abgegeben waren; als sie dann zu 90° erhitzt wurde, verlor sie noch ein paar Prozente an Gewicht, aber an der Luft bei Zimmertemperatur wurden nur die 3 Mol. H₂O wieder aufgenommen. Der Mehrverlust bei höherer Temperatur beruhte wahrscheinlich auf Weggehen von Cyanammonium, welches sich beim langen Aufbewahren gebildet hatte.

¹ l. c. S. 278.

Das Salz wurde in langen, dünnen Kristallen bekommen; es ist gelb, aber deutlich rotstichig. Es sah unter dem Mikroskop homogen aus, nur einige Male wurde ein vereinzelter kleiner Bichromatkristall beobachtet.

Das Existenzgebiet des Salzes ist eng; salzsäurehaltige Lösungen sind zwar nicht untersucht. Das Salz ist erhalten bei Abkühlen warmer Lösungen von 10 g $\text{Hg}(\text{CN})_2$, 2–3 g NH_4Cl und 4–6 g $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ in 15–20 ccm H_2O . Wenn nur 5 g $\text{Hg}(\text{CN})_2$ auf 6 g $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ genommen wurde, kristallisierte Bichromat aus; wenn zu wenig NH_4Cl oder $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ genommen wurde, kristallisierten farblose Salze aus, in einigen Fällen wohl $\text{Hg}(\text{CN})_2$, in anderen ein Ammoniumquecksilberchlorocyanid.

Betreffend die HgCl_2 -Verbindungen mag zu meinen früheren Angaben¹ folgendes zugefügt werden. Das Existenzgebiet des Salzes $(\text{NH}_4)_4\text{Cr}_2\text{O}_7\text{Cl}_2(\text{HgCl}_2)_4(\text{H}_2\text{O})_2$ hatte ich nach einer Richtung nicht untersucht, nämlich nach den höheren NH_4Cl -Konzentrationen und gerade hier wäre ja einer Verbindung von dem der $\text{Hg}(\text{CN})_2$ -Verbindung zugrunde liegenden Komplexe $(\text{NH}_4)_6\text{Cr}_2\text{O}_7\text{Cl}_4$ nachzuspüren; die folgenden Versuche zeigen, daß eine solche sich nicht ausscheidet. Aus einer Lösung von 2.5 g $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 4 g NH_4Cl und 16 g HgCl_2 in 40 ccm 2.5%iger Salzsäure kristallisierte nur das gewöhnliche Salz (gef. 54.26% Hg und 6.92% Cr) aus; auch aus einer Lösung von 2.5 g $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 10 g NH_4Cl und 16 g HgCl_2 in 2.5%iger Salzsäure wurde kein neues Salz bekommen.

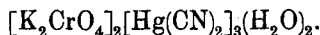
Kaliumverbindungen.

Bei den Kaliumverbindungen scheint, im Gegensatz zu den Ammoniumverbindungen, kein Additionsprodukt von $\text{Hg}(\text{CN})_2$ zu einem Chlorid-Chromatkomplexe zu existieren. Aus einer Lösung von 1 g KCl , 3.5 g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ und 9 g $\text{Hg}(\text{CN})_2$ in 50 ccm H_2O kristallisierte ein farbloses Salz, sicherlich Kaliumquecksilberchlorocyanid. Aus einer Lösung von 3 g KCl , 6 g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ und 3 g $\text{Hg}(\text{CN})_2$ in 30 ccm H_2O kristallisierte $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, aus Lösungen mit weniger $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ wurden Gemische von farblosen und farbigen ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$?) Verbindungen erhalten. Zwischen den Existenzgebieten für den Chlorocyanid und für $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ scheint kein Existenzgebiet für ein der komplexen Ammoniumverbindung analoges Salz auffindbar zu sein,

¹ l. c. S. 281.

was nicht so auffallend ist, da ja die Ammoniumverbindung nur ein enges Existenzgebiet besitzt.

Wie bei den Ammoniumverbindungen habe ich auch bei den Kaliumverbindungen meine früheren¹ Untersuchungen über das Existenzgebiet der Verbindung $K_4Cr_2O_7Cl_2(HgCl_2)_4(H_2O)_2$ durch Untersuchungen nach der Seite der höheren KCl-Konzentrationen vervollständigt, und ich habe hier ebensowenig wie bei den Ammoniumverbindungen ein neues Salz bekommen. Aus einer Lösung von 6 g KCl, 3 g $K_2Cr_2O_7$ und 16 g $HgCl_2$ in 60 ccm 2.5%iger Salzsäure wurden zwei Kristallisationen eines Salzes bekommen, welches nach den Analysen das gewöhnliche Salz $K_4Cr_2O_7Cl_2(HgCl_2)_4(H_2O)_2$ war, und aus der letzten Mutterlauge wurden farblose Kristalle bekommen. Auch bei der Untersuchung von noch KCl-reicheren Lösungen wurden keine Anzeichen von einem neuen Salz beobachtet.



Aus einer Lösung von 3.9 g K_2CrO_4 und 10 g $Hg(CN)_2$ in 20 ccm H_2O kristallisierte zuerst $Hg(CN)_2$, dann ein Gemisch, zuletzt die reine Doppelverbindung (gef. 50.99% Hg) aus. Auch aus einer Lösung von 5 g K_2CrO_4 und 9.5 g $Hg(CN)_2$ (Mol.-Verhältnis 2 : 3) in 20 ccm H_2O kristallisierte zuerst $Hg(CN)_2$, dann die reine Doppelverbindung aus. Aus einer Lösung von 25 g K_2CrO_4 und 5 g $Hg(CN)_2$ in 40 ccm H_2O wurde dieselbe Verbindung (gef. 50.64% H_2O) bekommen; aus der Mutterlauge kristallisierte K_2CrO_4 aus. Aus Lösungen von 3.9 g K_2CrO_4 und 5 g $Hg(CN)_2$ (Mol.-Verhältnis 1 : 1) in 15 ccm H_2O und von 7.7 g K_2CrO_4 und 5 g $Hg(CN)_2$ (Mol.-Verhältnis 2 : 1) in 20 ccm H_2O wurde die reine Verbindung bekommen; auch aus einer Lösung von 4 g K_2CrO_4 und 5 g $Hg(CN)_2$ in 15 ccm 10%iger Kalilauge wurde sie bekommen (gef. 50.74% Hg). Die Verbindung hat also ein großes Existenzgebiet und eine andere Verbindung von K_2CrO_4 und $Hg(CN)_2$ habe ich unter keinem Verhältnisse zur Ausscheidung bringen können.

Einige Analysen auf Substanzen aus den Lösungen mit Mol.-Verhältnis 1 oder 2 K_2CrO_4 : 1 $Hg(CN)_2$ mögen beigelegt werden.

0.7962 g gaben 0.4702 g HgS (= 50.91% Hg), 0.1028 g Cr_2O_3 (= 8.83% Cr) und 0.2012 g KCl (= 13.23% K).

0.7932 g gaben 0.4688 g HgS (= 50.95% Hg), 0.1014 g Cr_2O_3 (= 8.75% Cr) und 0.2015 g KCl (= 13.30% K).

¹ l. c. S. 279.

1.0292 g verloren im Exsikkator nichts, bei 90° kaum etwas, bei 130° in 2 Stunden 0.0303 g ($=2.95\%$ H₂O); an der Luft bei Zimmertemperatur über Nacht aufbewahrt wog die Probe 1.0290 g, das Wasser war vollständig wieder aufgenommen.

Berechnet:		Gefunden:	
K	13.22	13.23;	13.30
Cr	8.82	8.83;	8.75
Hg	50.85	50.91;	50.95
H ₂ O	3.05	2.95	

Die Verbindungen von K₂CrO₄ und Hg(CN)₂ sind mehrmals untersucht worden. Mit Ausnahme von dem ersten Beobachter, POGGIALE, welcher die Formel K₂CrO₄[Hg(CN)₂]₂ angab, haben alle Beobachter die Formel (K₂CrO₄)₂[Hg(CN)₂]₃ angegeben. Es ist sehr merkwürdig, daß der Wassergehalt nicht früher erwähnt ist. P. und M. M. RICHTER¹ geben Analysenwerte an, welche scharf auf die Formel ohne Kristallwasser stimmen; sie sagen nichts auf die Vorbereitung des Salzes zur Analyse, aber es muß wohl angenommen werden, daß es zuerst hoch über 100° getrocknet wurde. DARBY² sagt, daß die Kristalle wasserfrei sind, aber seine Analysenwerte sind sehr variierend, und von den drei Quecksilberbestimmungen stimmen zwei sogar gut auf die Formel mit 2H₂O. Auch die Werte von RAMMELSBERG³ sind sehr schlecht und wenigstens die Quecksilberwerte sind mit der Formel ohne Kristallwasser gar nicht vereinbar.

¹ Ber. 15, 1491.

² Ann. 65, 209.

³ Ann. 84, 281.

Upsala, Universitätslaboratorium.

Bei der Redaktion eingegangen am 20. Januar 1913