

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE

LXXXVII. Bandes zweites Heft.

Ueber einige Verbindungen des basischen salpetersauren Quecksilberoxyduls mit salpetersauren Salzen; von G. Städeler.

Vermischt man mäfsig concentrirte Lösungen von salpetersaurem Quecksilberoxydul und salpetersaurem Bleioxyd, so entsteht sogleich oder nach wenigen Augenblicken ein schwerer weißer Niederschlag, der aus kleinen mikroskopischen Octaedern besteht, die gewöhnlich mit dem Würfel combinirt sind. Aus verdünnten Lösungen schiefsen allmählig gröfsere Krystalle von lebhaftem Diamantglanz an; selten aber beträgt ihre Gröfse mehr als 1^{'''}, nur einmal habe ich sie von $\frac{1}{4}$ '' Durchmesser erhalten.

Die Krystalle zersetzen sich beim Erhitzen im Glasrohr ohne Abgabe von Wasser.

I. 2,117 Grm. wurden mit concentrirter Salzsäure übergossen und im Wasserbade zur Trockne verdampft. Der durch Waschen mit absolutem Alkohol von Quecksilberchlorid befreite Rückstand wog 0,7365 Grm. Die weingeistige Lösung wurde verdampft, mit luftfreiem Wasser vermischt und mit

Schwefelwasserstoff gefällt, wodurch 1,2235 Grm. Schwefelquecksilber erhalten wurden.

II. 2,3593 Grm. größerer Krystalle gaben bei gleicher Behandlung 0,8225 Grm. Chlorblei.

Demnach besteht die Verbindung aus 2 Aeq. salpetersaurem Bleioxyd und 1 Aeq. basischem salpetersaurem Quecksilberoxydul = 2 (PbO, NO^s) + (2 Hg²O), NO^s:

	berechnet		gefunden	
2 Aeq. Bleioxyd	223,12	27,85	27,91	27,97
2 „ Quecksilberoxydul	416,00	51,93	51,82	
3 „ Salpetersäure	162,00	20,22	20,27	
	801,12	100,00	100,00.	

Es ist auffallend, daß ein neutrales Bleisalz das Zerfallen des neutralen salpetersauren Quecksilberoxyduls in basisches Salz und in freie Säure veranlassen kann; noch auffallender aber ist es, daß die Bildung des Doppelsalzes auch durch einen großen Ueberschuß von freier Salpetersäure nicht verhindert wird. Kocht man das Salz mit der sauren Lauge, aus der es sich abgesetzt hat, so löst es sich ohne Veränderung auf, und schießt beim Erkalten der Lösung in größeren Krystallen wieder an. Ebenso verhält es sich beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure. Beim Uebergießen mit reinem Wasser zerfällt es dagegen schon in der Kälte in salpetersaures Bleioxyd und in ein amorphes citrongelbes basisches Salz, das beim Erhitzen grünlich wird.

Durch Vermischen der Quecksilberoxydullösung mit salpetersaurem Baryt erhält man ein Doppelsalz, das der Bleiverbindung in jeder Beziehung ähnlich ist.

1,967 Grm. des Barytsalzes wurden mit concentrirter Salzsäure zersetzt und aus der Lösung durch Fällen mit Schwefelwasserstoff 1,248 Grm. Schwefelquecksilber erhalten.

0,8963 Grm. gaben 0,285 Grm. schwefelsauren Baryt.

Hieraus berechnet sich die Formel $2(\text{BaO}, \text{NO}^5) + (2\text{Hg}^2\text{O})$, NO^5 , wie aus folgender Zusammenstellung hervorgeht :

	berechnet		gefunden
2 Aeq. Baryt	152,64	20,89	20,86
2 „ Quecksilberoxydul	416,00	56,94	56,88
3 „ Salpetersäure	162,00	22,17	22,26
	<hr/> 730,64	100,00	100,00.

Die entsprechende Strontianverbindung ist viel leichter löslich, wie die vorhergehenden Verbindungen; sie kann deshalb nur bei Anwendung sehr concentrirter Lösungen erhalten werden. Am besten gelingt die Darstellung, wenn man in einer gesättigten sauren Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul unter Erhitzen salpetersaure Strontianerde und krystallisirtes salpetersaures Quecksilberoxydul auflöst und erkalten läßt. Es schießt dann zuerst die Strontianverbindung in kleinen Krystallen, später überschüssiges Quecksilbersalz in großen Tafeln an. Die kleineren Krystalle lassen sich leicht mit der Lauge vom salpetersauren Quecksilberoxydul abgießen, und können durch Umkrystallisiren aus derselben Flüssigkeit, in der sie sich beim gelinden Erwärmen auflösen, in größeren Krystallen erhalten werden.

Die Verbindung ist. den beiden vorhergehenden ganz ähnlich.

0,335 Grm. wurden mit kohlsaurem Ammoniak befeuchtet und geglüht; der aus kohlsaurem Strontianerde bestehende Rückstand wog 0,073 Grm.

Die Zusammensetzung des Strontiansalzes wird mithin durch die Formel $2(\text{SrO}, \text{NO}^5) + (2\text{Hg}^2\text{O})$, NO^5 ausgedrückt :

	berechnet		gefunden
2 Aeq. Strontian	103,84	15,23	15,31
2 „ Quecksilberoxydul	416,00	61,01	
3 „ Salpetersäure	162,00	23,76	
	<hr/> 681,84	100,00.	

Das Strontiansalz scheint unter gewissen Umständen Krystallwasser aufnehmen zu können, und damit eine Verbindung zu bilden, die in Prismen krystallisirt. Ich erhielt zu wenig davon, um sie analysiren zu können. Bekanntlich bildet auch die salpetersaure Strontianerde mit 5 Atom Wasser eine Verbindung, die dem monoklinometrischen System angehört, während das wasserfreie Salz in regulären Octaëdern anschießt.

Die beschriebenen Doppelsalze sind sämmtlich farblos, wenn sie aus Lösungen krystallisiren, die etwas Salpetersäure enthalten, und wenn während der Krystallisation die Einwirkung des Lichts verhindert wird. Sie färben sich schwach gelblich, wenn sie, von der sauren Lauge bedeckt, am Licht stehen; setzt man sie im trocknen Zustande der Einwirkung des Lichts aus, so werden die Verbindungen mit Blei und Baryt bald citrongelb und später bräunlichgrün. Die Strontianverbindung ist fast eben so empfindlich gegen Licht wie Chlorsilber; sie wird fleischfarben, wenn sie auch nur wenige Augenblicke dem zerstreuten Tageslicht ausgesetzt wird, und allmählig verändert sich die Farbe in ein schmutziges Braun. Durch Umkrystallisiren aus heissem salpetersäurehaltigem Wasser können die Verbindungen wieder weiß erhalten werden.

Mit salpetersaurem Kalk, salpetersaurem Silberoxyd, salpetersaurem Quecksilberoxyd und salpetersaurem Kupferoxyd gelang mir die Darstellung von Doppelsalzen nicht.

Da die Verbindungen nur mit solchen Salzen hervorgebracht werden konnten, die eben so wie das salpetersaure Quecksilberoxydul mit Schwefelsäure unlösliche oder wenig lösliche Niederschläge geben, so habe ich auch den durch Vermischen von salpetersaurem Quecksilberoxydul mit Schwefelsäure entstehenden Niederschlag untersucht. Er besteht aus kleinen, nicht meßbaren Prismen mit schräger Endfläche,

die gewöhnlich kreuzförmig oder büschelförmig verwachsen sind. In salpetersäurehaltigem Wasser sind die Krystalle bei Siedhitze etwas löslicher als in der Kälte; es gelingt aber durch Umkrystallisiren nicht, gröfsere Krystalle zu erhalten.

1,0265 Grm. wurden in Salzsäure, der etwas chlorsaures Kali zugesetzt war, aufgelöst; aus der Lösung wurden 0,9585 Grm. Schwefelquecksilber und 0,488 Grm. schwefelsaurer Baryt erhalten.

Das analysirte Salz war demnach neutrales schwefelsaures Quecksilberoxydul : Hg^2O, SO^s .

	berechnet		gefunden
1 Aeq. Quecksilberoxydul	208	83,87	83,72
1 „ Schwefelsäure	40	16,13	16,35
	248	100,00	100,07.

Beim Erhitzen im Glasrohr schmilzt es zu einer tief rothbraunen Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer weissen krystallinischen Masse erstarrt. In etwas stärkerer Hitze sublimirt es vollständig, wobei ein geringer Theil in metallisches Quecksilber und schwefelsaures Quecksilberoxyd zerfällt. Wird das Salz der Einwirkung des Lichts ausgesetzt, so wird es bald grau; wie es scheint, wird dabei ebenfalls Oxydsalz gebildet.

Ueber die Säuren des Rapsöls;

von *Demselben*.

Vor Kurzem hat Websky *) im Laboratorium des Hrn. Dr. Sonnenschein in Berlin eine Untersuchung des Rapsöls

*) Journ. f. pract. Chem. LVIII, 449.