

Die Cadmiumlegierungen zeichnen sich durch ihre leichte Schmelzbarkeit aus. Eine Legierung aus 8 Teilen Wismuth, 4 Teilen Blei, 2 Teilen Zinn und 2 Teilen Cadmium (Woodsches Metall) schmilzt bei 86°.

Die chemischen Eigenschaften des Cadmiums und seiner Salze ähneln sehr denen des Zinkes, und es sollen deswegen hier nur die Cadmiumverbindungen besprochen werden, die den Zinkverbindungen gegenüber deutliche Unterschiede aufweisen.

Das Cadmiumoxyd ist braun, das Hydroxyd ist weiß und löst sich nicht in überschüssigem Ätznatron auf. Schwefelcadmium ist gelb und fällt in saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff aus. In der Ölmalerei dient es als gelbe Farbe (Cadmiumgelb). Es ist ein wertvoller Farbstoff.

550. Die Haloidsalze sind weniger ionisiert als die entsprechenden Zinksalze. Der Grad der Ionisation nimmt vom Fluorid zum Jodid ab, das in $\frac{n}{10}$ Lösung nur zu 20% ionisiert ist. Bei der Ionisation des Cadmiumjodids vereinigt sich sogar ein Teil der J' -Ionen (50%) in $\frac{n}{10}$ Lösung mit nicht dissoziierten Jodidmolekülen unter Bildung eines komplexen Anions CdJ_3' . Die Lösung enthält also die Bestandteile CdJ_2 , Cd'' , J' und CdJ_3' . In dieser Hinsicht bildet das Cadmium ein Übergangselement zwischen Zink, dessen Salze ziemlich normale Ionisation besitzen, und Quecksilber, dessen Haloidsalze mit Ausnahme der Fluorverbindung sich in bezug auf ihre Ionisation noch anormal verhalten.

Quecksilber Hg.

Atomgewicht 198,5.

551. Quecksilber kommt hauptsächlich als Schwefelverbindung HgS, Zinnober, vor. Man findet es auch als Metall. Die Hauptlagerstätten befinden sich in Almadén (Spanien), New Almadén (Kalifornien), Idria (Österreich) und Kaukasus. Die gesamte Produktion an Quecksilber erreicht 4000 t im Preis von ungefähr 6 Mark pro Kilo.

Um das Quecksilber aus dem Zinnober abzuscheiden, röstet man dieses Mineral in einem Ofen mit übereinanderliegenden Rosten



Die gebildeten Quecksilberdämpfe werden in verschieden geformten Apparaten kondensiert. Das Quecksilber wird in eisernen Flaschen verkauft, die 34,4 kg Metall enthalten. Das rohe Quecksilber enthält fremde Metalle. Zur Reinigung läßt man es in sehr feinen Tröpfchen durch eine dicke Schicht verdünnter Salpetersäure hindurchfallen. Die fremden Metalle lösen sich auf, während das Quecksilber nicht angegriffen wird. Das Quecksilber, das zur Konstruktion physikalischer Apparate dient, wird im Vakuum destilliert.

Das Quecksilber ist das einzige Metall, das bei gewöhnlicher Temperatur flüssig ist. Es erstarrt bei $-39,4^{\circ}$ zu einem festen, dem Silber sehr ähnlichen Metall und siedet bei $357,3^{\circ}$, ist jedoch

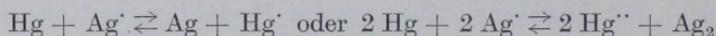
bei gewöhnlicher Temperatur schon etwas flüchtig. Sein spezifisches Gewicht bei 0° beträgt 13,595. An der Luft verändert es sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht, oxydiert sich jedoch bei gegen 300°. In der Kälte verbindet es sich mit den Halogenen und mit dem Schwefel. Salz- und Schwefelsäure wirken bei gewöhnlicher Temperatur nicht ein. Salpetersäure greift um so stärker an, je höher ihre Konzentration ist.

Quecksilber besitzt ein beträchtliches Lösungsvermögen für verschiedene Metalle, mit denen es sich zu Amalgamen vereinigt. Diese Verbindung geht bei dem Kalium und Natrium unter Wärme- und Lichtentwicklung vor sich. Quecksilber löst leicht Gold und Silber auf; manche Verfahren, diese Metalle aus ihren Mineralien auszuziehen, beruhen auf dieser Eigentümlichkeit. Das Zinnamalgam ist weich und hat zum Belegen von Spiegeln gedient. Quecksilber wird zur Herstellung zahlreicher physikalischer Apparate verwendet. Zur Gewinnung des Goldes und des Silbers verbraucht man beträchtliche Mengen.

Das metallische Quecksilber ist sehr giftig, auch das Einatmen seiner Dämpfe verursacht schwere Vergiftungen.

552. Das Quecksilber unterscheidet sich von den anderen Metallen seiner Gruppe durch eine viel geringere chemische Wirksamkeit und durch seine Fähigkeit, zwei Reihen von Verbindungen zu bilden. In der einen, der der Merkurverbindungen, die sich vom Oxyd HgO ableiten, verhält es sich als zweiwertiges Metall unter Bildung eines wenig metallischen Hg^{++} -Ions. In der andern, die aus den Merkuroverbindungen besteht und sich an das Oxydul Hg_2O anschließt, besitzt ein Quecksilberatom nur eine wirksame Valenz. Diese Verbindungen entstehen durch die Vereinigung von zwei Atomen Quecksilber zu einer zweiwertigen Gruppe $-Hg-Hg-$.

Das wird durch das Studium des Gleichgewichtes nachgewiesen, das sich zwischen einer Silbernitratlösung und metallischem Quecksilber bildet. Die dabei eintretende Reaktion kann man so schreiben:



je nachdem man die Bildung des Ions Hg' oder des Ions Hg_2^{++} annimmt.

Das gebildete Silber löst sich in Quecksilber zu einem Amalgam auf. Arbeitet man mit genügenden Mengen einer Silbernitratlösung, so entsteht ein festes Amalgam Ag_3Hg_4 ; die Konzentration des molekularen Silbers wie des Quecksilbers wird also konstant sein, die erste Gleichung demnach der Bedingung Genüge leisten

$$\frac{C_{1 Ag'}}{C_{1 Hg'}} = K$$

die zweite der Bedingung

$$\frac{C_{Ag'}^2}{C_{Hg^{++}_2}} = k$$

Macht man eine Reihe von Bestimmungen der Gleichgewichtskonstanten, indem man Silbernitratlösungen verschiedener Konzen-

trationen verwendet, so werden die Konzentrationen der Silber- und Merkuroionen im Augenblick, in dem Gleichgewicht herrscht, der einen oder der anderen Bedingung Genüge leisten.

$$\frac{C_{1 \text{ Ag}^{\cdot}}}{C_{1 \text{ Hg}^{\cdot}}} = \frac{C_{2 \text{ Ag}^{\cdot}}}{C_{2 \text{ Hg}^{\cdot}}} = \frac{C_{3 \text{ Ag}^{\cdot}}}{C_{3 \text{ Hg}^{\cdot}}} \text{ usw.} = K \text{ oder}$$

$$\frac{C_{1 \text{ Ag}^{\cdot}}^2}{C_{1 \text{ Hg}_2^{\cdot\cdot}}} = \frac{C_{2 \text{ Ag}^{\cdot}}^2}{C_{2 \text{ Hg}_2^{\cdot\cdot}}} = \frac{C_{3 \text{ Ag}^{\cdot}}^2}{C_{3 \text{ Hg}_2^{\cdot\cdot}}} \dots = k$$

je nachdem das Merkuroion Hg^{\cdot} oder $\text{Hg}_2^{\cdot\cdot}$ ist. Die zweite Bedingung bestätigt sich, das Merkuroion besteht aus zwei miteinander verbundenen Quecksilberatomen (vgl. mit dem Kuproion 512).

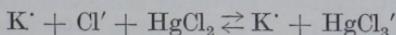
553. Das Mercuriion ist viel weniger metallisch als die Zink- und Cadmiumionen. Die Merkurisalze sind leicht hydrolysierbar, die Lösungen deutlich sauer. Mehrere von ihnen können nur in Gegenwart eines beträchtlichen Überschusses von H^{\cdot} -Ion bestehen, d. h. in stark saurer Lösung. Das trifft vor allen Dingen für das Nitrat und Sulfat zu.

Dagegen bildet das Mercuriion mit den Cl^{\cdot} -, Br^{\cdot} - und J^{\cdot} -Ionen der Hydrolyse widerstehende Verbindungen. Das kommt daher, daß diese Salze sehr wenig ionisierbar sind. Ihre elektrolytische Dissoziation ist umso weniger deutlich ausgesprochen, je weniger wirksam das Halogen ist, dem sie entstammen. Die schwache Konzentration der Ionen $\text{Hg}^{\cdot\cdot}$ und Hal^{\cdot} läßt die Hydrolyse vernachlässigen. Das Quecksilberfluorid verhält sich vollständig anders als die übrigen Halogensalze des Quecksilbers (vgl. HFl). Es ist sehr leicht hydrolysierbar.

554. Das Mercuriion verbindet sich sehr leicht mit negativen Ionen zu negativen Ionenkomplexen. Man weiß, daß die Halogenverbindungen gewisser Metalloide die Fähigkeit besitzen, sich mit Haloidsalzen und Haloidwasserstoffsäuren zu verbinden und verhältnismäßig beständige Verbindungen zu liefern. Geht diese Reaktion in wässriger Lösung vor sich, so entsteht ein Ionenkomplex, der durch die Bindung eines oder mehrerer negativer Halogenionen an das Molekül der Halogenmetalloidverbindung gebildet wird. Das deutlichste Beispiel einer Bindung dieser Art wird durch die Bildung der Fluorsilikate geliefert.

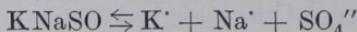


Die Halogensalze und die Salze einiger organischer Säuren, besonders die Cyanide und Oxalate, die sich von weniger positiven Metallen ableiten, besitzen gleichfalls die Fähigkeit, sich mit negativen Ionen der gleichen Art wie die, denen sie entstammen, zu vereinigen, um negative Ionenkomplexe zu bilden, in denen sich das Metall findet. Das trifft namentlich für die Haloidsalze des Quecksilbers und für das Silbereyanid zu (vgl. 203).



Dadurch kommt es zur Bildung von Doppelsalzen ganz besonderer Art, deren eines Metall als positives Ion ionisierbar ist, während das

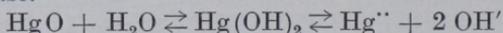
andere sich mit einer gewissen Zahl von Halogenatomen oder salzbildender Reste an der Bildung des negativen Ions beteiligt. Im Gegenteil dazu ist in den Doppelsalzen, die zu Beginn dieses Werkes definiert wurden (vgl. 65), und die sich von mehrbasischen Säuren ableiteten, jedes Metall als solches ionisierbar. Beispielsweise



555. Man beobachtet, daß das Bestreben der Metalle, in negative, ionisierbare Radikale einzutreten, um so deutlicher ausgesprochen ist, je schwächer ihr metallischer Charakter, je weniger ausgesprochen ihre Elektroaffinität ist. Das Merkurium verdankt seinem wenig metallischen Charakter eine sehr ausgesprochene Fähigkeit, sich mit den Ionen Cl' , Br' und J' zu vereinigen und so negative Ionenkomplexe zu bilden. So entstehen einwertige Ionen der Form HgHal_3'' oder HgHal_4'' (vgl. 553).

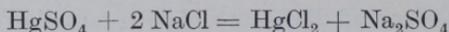
Die Bildung dieser Ionenkomplexe ist eine reversible Reaktion, die Konzentration der Hg'' -Ionen behält immer einen merkbaren Wert, sie kann aber schwach genug werden, damit gewisse Eigentümlichkeiten der Merkurisalze in der Lösung fehlen. Eine Lösung von Quecksilberjodid in Jodkalium wird nicht mehr durch Kali gefällt (Ion OH'), die Konzentration der Hg'' -Ionen genügt nicht, um das Löslichkeitsprodukt des Quecksilberoxyds zu erreichen.

556. Quecksilberoxyd HgO . Durch Zusatz eines löslichen Merkurisalzes zu Natron- oder Kalilauge erhält man einen gelben Niederschlag von Quecksilberoxyd in Form einer amorphen, leichteren Modifikation. Erhitzt man Quecksilber an der Luft auf 350° oder glüht man Quecksilbernitrat, so erhält man eine rote, kristallinische, viel dichtere Modifikation des Quecksilberoxyds. Die gelbe Modifikation wird in der Hitze rot. Bei 500° zerfällt Quecksilberoxyd in Quecksilber und Sauerstoff. Quecksilberoxyd, in Wasser suspendiert, verhält sich wie eine starke Base.



Quecksilberhydroxyd kann also in Lösung bestehen, aber nur bei sehr schwacher Konzentration.

557. Quecksilberchlorid, Sublimat HgCl_2 stellt man durch Erhitzen eines Gemisches von Merkurisulfat und Chlornatrium dar. Das Merkurichlorid sublimiert.



Es ist ein weißer, kristallinischer Körper vom spezifischen Gewicht 7,2, in 15 Teilen kalten Wassers löslich, viel löslicher jedoch in Alkohol und Äther (1 Teil in 3 Teilen Alkohol, in 4 Teilen Äther). Bei 307° schmilzt es. Es ist sehr giftig und das stärkste und sicherste aller bekannten antiseptischen Mittel. Außer seiner häufigen Verwendung in der Medizin und Hygiene sei noch seine Benutzung zur Konservierung von Holz angeführt.

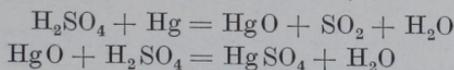
Quecksilberchlorid vereinigt sich mit den Alkalichloriden zu Doppelsalzen, wie KHgCl_3 und K_2HgCl_4 . Diese Salze, die Chloro-

merkurate, sind die Salze unbeständiger Quecksilberchlorwasserstoffsäuren HHgCl_3 oder H_2HgCl_4 und sind ionisierbar unter Bildung der komplexen Ionen HgCl_3' oder HgCl_4'' . Sie sind viel löslicher als das Sublimat selber, daher hat man dieses zur Darstellung desinfizierender Lösungen mit Chlornatrium verbunden. Die so gewonnenen Lösungen trüben sich nicht, wenn man zu ihrer Darstellung karbonathaltiges Wasser benutzt (natürliches Wasser), da das teilweise Verschwinden der Merkurionen das Ausfällen von Quecksilberoxyd verhindert. Da jedoch nachgewiesen ist, daß den Merkurionen die bakterizide Wirkung des Quecksilberchlorids zukommt, so geht daraus hervor, daß der Zusatz von Chlornatrium diese Wirkung erheblich schwächen muß und daher nicht empfohlen werden kann.

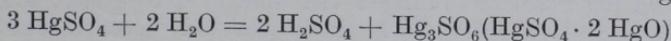
Die Quecksilberchlorwasserstoffsäure selbst ist unbekannt, jedoch ließ sich ein Hydrat isolieren $\text{H}_2\text{HgCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, das bei -5° dissoziiert.

Quecksilberjodid HgJ_2 kommt in zwei kristallinischen Modifikationen vor. Die erste, rot gefärbte, ist in der Kälte beständig, die zweite gelb gefärbte, entsteht in der Wärme. Quecksilberjodid ist in Wasser unlöslich, löst sich jedoch leicht in den Jodalkalien auf unter Bildung löslicher Doppelsalze (vgl. oben). Diese Lösung, mit Ätznatron versetzt, ist ein sehr empfindliches Nachweismittel für Ammoniak.

558. Schwefelsaures Quecksilber HgSO_4 gewinnt man durch Einwirkung überschüssiger konzentrierter Schwefelsäure auf Quecksilber. Zugleich entsteht Schwefligsäureanhydrid



Es ist ein weißes, kristallinisches, in H_2SO_4 etwas lösliches, erst bei Rotglut zersetzbares Pulver. Wenig Wasser wandelt es in ein Hydrat $\text{HgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ um, mehr Wasser zersetzt es nach der Gleichung

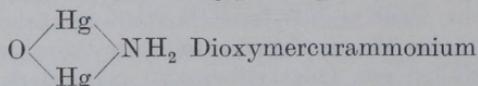


Hg_3SO_6 ist ein gelber Niederschlag, der als Turpethum minerale bezeichnet wird, und im 2000 fachen seines Wassergewichtes löslich ist. Es ist das einzige bekannte Salz der Orthoschwefelsäure $\text{S}(\text{OH})_6$ (vgl. 241).

Quecksilbersulfid HgS . Das natürliche Merkurisulfid ist der Zinnober; man kann es künstlich in zwei Modifikationen darstellen. Die eine, schwarz und amorph, erhält man durch Fällung eines Merkurisalztes mit H_2S ; die andere, rot und kristallinisch, mit Zinnober identisch, bildet sich beim Verreiben von Quecksilber und Schwefel. Diese rote Modifikation besitzt verschiedenartige Farbtöne, je nach der Darstellung. Es ist ein roter, unveränderlicher Farbstoff, der in der Malerei verwendet wird (Zinnober, Vermillon). Er stellt das stabile Gleichgewicht dar. Schwefelquecksilber ist das unangreifbarste Metallsulfid und löst sich nur in Königswasser auf.

559. Ammoniakderivate der Quecksilbersalze. Läßt man Ammoniak auf lösliche Merkurisalze einwirken, so erhält man gewöhn-

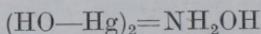
lich weiße Niederschläge, Salze des Merkurammoniums (vgl. 267). Die Substitution des ammoniakalischen Wasserstoffes kann mehr oder weniger weitgehend sein. Die bekannten Salze entstammen den drei Ionen $\text{NH}_3\text{—Hg—NH}_3^{\cdot\cdot}$, Merkuriammonium, HgNH_2^{\cdot} , Dimerkuriammonium und dem Ion $(\text{HO—Hg})_2=\text{NH}_2^{\cdot}$ oder



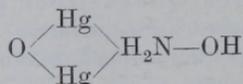
Die Chlorverbindung $\text{Hg}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ ist das schmelzbare Präzipitat. Man erhält es aus einer Sublimatlösung durch Zusatz von kochendem Ammoniak und NH_4Cl . In der Hitze zerfällt es leicht zu Sublimat und Ammoniak.

Die Verbindung HgNH_2Cl ist das weiße Präzipitat, das man in der Kälte darstellt. In der Wärme zerfällt es in Ammoniak, Stickstoff und Quecksilberchlorür.

Das Hydroxyd des Dioxydimercurammoniums



oder die Millonsche Base entsteht durch Einwirkung von Quecksilberoxyd auf Ammoniak. Es ist ein gelbes, kristallinisches Pulver, das sich leicht zersetzt. An trockener Luft geht es in ein Anhydrid über.



Seine Jodverbindung ist der Niederschlag, den Neßlers Reagens mit den Ammoniaksalzen liefert (vgl. 267).

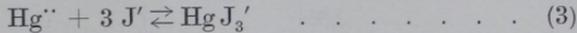
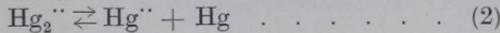
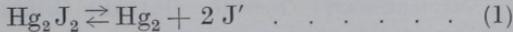
560. Merkursalze. Das Merkuroion unterscheidet sich von dem Merkurion durch einen viel deutlicheren metallischen Charakter, daher sind auch die Salze in Lösungen viel weniger hydrolysiert und bilden keine Doppelsalze. Fast alle Merkursalze sind unlöslich und besitzen das ausgesprochene Bestreben in Quecksilber und Merkursalz zu zerfallen. Licht beschleunigt diese Umsetzung beträchtlich. Das Merkuroion ist weniger giftig als das Merkurion.

Quecksilberoxydul Hg_2O aus $2 \text{HgNO}_3 + 2 \text{KOH}$ ist ein schwarzer Niederschlag, der am Licht schnell in Quecksilber und Quecksilberoxyd zerfällt.

Quecksilberchlorür (Kalomel) Hg_2Cl_2 erhält man als weißen Niederschlag durch Zusatz eines löslichen Chlorids zu einer Merkurionitratlösung. Auf trockenem Wege stellt man ihn durch Erhitzen eines innigen Gemisches von Sublimat und Quecksilber dar, Kalomelsublimat. Es bildet ein weißes kristallinisches Pulver, das ohne Zersetzung sublimiert; seine Dampfdichte beträgt 117,2 ($\text{H} = 1$) und entspricht der Formel HgCl oder $\text{Hg} + \text{HgCl}_2$. Der Kalomeldampf besteht tatsächlich aus Quecksilber und Sublimat, die man durch Diffusion trennen kann.

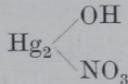
Quecksilberjodür ist ein grüner Niederschlag, der durch Einwirkung von Jodkalium auf einen Überschuß von Quecksilberoxydul-

nitrat entsteht. Ein Überschuß von Jodkalium (J'-Ionen) zerlegt ihn in lösliches Kaliumquecksilberjodid und in Quecksilber:



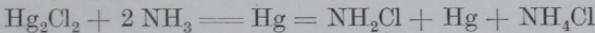
Reaktion (3) bringt die Merkurionen zum Verschwinden, stört das Gleichgewicht (2) und erlaubt somit eine vollständige Umwandlung.

Quecksilberoxydulnitrat $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ entsteht durch Einwirkung von Salpetersäure auf überschüssiges Quecksilber und kristallisiert in großen, rhombischen Tafeln. Es ist das einzige wichtige lösliche Merkursalz, doch bedarf es zu seiner Lösung der Gegenwart von Salpetersäure. Reines Wasser zersetzt es zu einem basischen Salz,



das gelb und amorph ist.

Ammoniak gibt bei seiner Einwirkung auf Merkursalze schwarze Niederschläge, die man lange als Salze des Merkurammoniums angesehen hat. Jetzt weiß man, daß diese Körper aus einer Mischung des Quecksilbers und der Salze des Merkurammoniums bestehen:



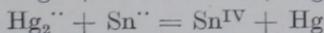
Fast alle Quecksilberverbindungen werden oder wurden infolge ihrer bakteriziden und parasitentötenden Eigenschaft und ihrer spezifischen Wirkung auf das syphilitische Virus in der Medizin verwendet. Kalomel ist ein Abführmittel.

Eigenschaften der Merkursalze. Alkalihydroxyde fällen sie als schwarzes Hg_2O ; NH_4OH verwandelt sie in schwarze unlösliche Niederschläge: Gemische von Quecksilber und Salzen des Merkurammoniums. Lösliche Chloride geben weiße Fällungen; lösliche Jodide geben einen grünen Niederschlag von Quecksilberjodür, den ein Überschuß der Fällungsmittel in lösliches Jodmerkurat und Quecksilber verwandelt. H_2S fällt die Merkursalze schwarz.

Eigenschaften der Merkurisalze. Die löslichen Hydroxyde geben einen gelben Niederschlag von HgO .

NH_4OH verwandelt sie in weiße, unlösliche, substituierte Ammoniumsalze. Die löslichen Jodide fällen sie rot, der Niederschlag ist in einem Überschuß des Fällungsmittels löslich. H_2S gibt schwarzes Schwefelquecksilber.

Alle Quecksilbersalze werden durch Stannosalzlösungen zu Quecksilber reduziert; bei den Merkurisalzen bildet sich dabei vorübergehend unlösliches Merkursalz, das seinerseits reduziert wird:



Man wiegt das Quecksilber als HgS; 100 Teile HgS entsprechen 86,2 Teilen Hg.

Nachstehende Tabelle gibt die Bildungswärme einiger Verbindungen der Magnesiumgruppe.

	fest		fest
Magnesiumoxyd	143300	Quecksilberoxyd	20700
„ chlorid	151000	„ chlorid	53300
„ sulfat	302300	„ jodid (rot)	29500
„ bromid	121700	„ sulfat	165100
Zinkoxyd	85000	„ oxydul	44400
„ chlorid	97200	„ chlorür	62600
„ sulfat	231100	„ jodür	28800
„ bromid	90000	„ oxydulsulfat	175000
Cadmiumoxyd	65700		
„ chlorid	93200		
„ bromid	75200		
„ sulfat	222550		
