

Konstitution des „unschmelzbaren“ weißen Präzipitates.

Von

HARIDAS SAHA und KUMUD NATH CHOUDHURY.¹

Der genannte Stoff wird gewöhnlich erhalten durch Fällung einer Lösung von Merkurichlorid mit wässerigem Ammoniak. Beim Erhitzen zersetzt er sich, ohne zu schmelzen unter Bildung von Merkurochlorid, Ammoniak und Stickstoff; deswegen nennt man ihn „unschmelzbarer“ weißer Präzipitat, zum Unterschiede von dem „schmelzbaren“ weißen Präzipitat, welcher eine durchaus verschiedene Substanz ist und, wie der Name sagt, beim Erhitzen schmilzt.

Die prozentische Zusammensetzung des Stoffes entspricht der empirischen Formel $\text{NH}_2\text{Hg}_2\text{Cl}$. Aber „die Konstitution dieses Stoffes hat zu vielen Diskussionen Veranlassung gegeben; RAMMELSBERG und PESCI betrachten ihn als ein Doppelsalz der Zusammensetzung $\text{NH}_2\text{HgCl} \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$, während HOFMANN, MARBURG und FRANKLIN ihm nur die Hälfte dieses Molekulargewichtes zuschreiben, und demnach als NH_2HgCl formulieren“. Die Tatsache, daß eine analoge Verbindung des Äthylamins die einfache Formel $\text{NHC}_2\text{H}_5\text{HgCl}$ besitzt, ist geeignet, die letztere Anschauung zu stützen.

Von FRANKLIN² ist der Gedanke geäußert worden, daß „verschiedene Quecksilber-Ammoniakverbindungen, die in der Literatur beschrieben sind, nicht als Ammoniumsalze betrachtet werden müssen, in denen Wasserstoff durch Quecksilber ersetzt ist, sondern entweder als normale Merkurisalze mit Kristallammoniak (oder substituierten Ammoniaken) oder als basische Produkte, die sich durch Ammonolyse oder durch gleichzeitige Ammonolyse und Hydrolyse normaler Quecksilbersalze bilden“.

Merkurininitrat und Merkurichlorid bilden viele analoge Verbindungen des ersten Typus (RAY, RAKSHIT und DATTA³); die Verbindungen mit Merkurichlorid wurden von FRANKLIN⁴ bestimmt als

¹ Aus dem Manuskript ins Deutsche übertragen von I. KOPPEL-Berlin.

² *Journ. Chem. Soc.* 1912 Abstr.

³ *Journ. Chem. Soc.* 1912. Transact.

⁴ *Journ. Amer. Chem. Soc.* 29 (1907), 35.

Merkurichlorid „mit Kristallammin, Kristallpyridin oder Kristallchinolin“. „Unschmelzbarer“ weißer Präzipitat kann betrachtet werden als Verbindung der zweiten Art mit der Strukturformel

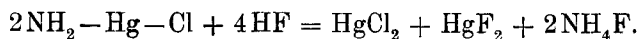
$\text{Hg} \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \diagup \\ \text{N} \text{H}_2 \end{smallmatrix}$ wie aus der folgenden Untersuchung sich klar ergibt.

Für den genannten Stoff scheinen die beiden folgenden Strukturformen möglich zu sein: 1. $\text{H} - \overset{\text{H}}{\underset{\text{Cl}}{\text{N}}} = \text{Hg}$, wonach er ein Abkömmling

von Ammoniumchlorid ist, in dem zwei Atome Wasserstoff durch ein zweiwertiges Quecksilberatom ersetzt sind; diese Ansicht unterstützt RAY¹; 2. $\text{H} - \text{N} - \text{Hg} - \text{Cl}$, hiernach ist es ein Abkömmling

von Merkurichlorid, in dem ein Chloratom durch die Amidogruppe ersetzt ist. Die vorliegende Untersuchung wurde unternommen in der Absicht, festzustellen, welche von beiden Formeln dem unschmelzbaren weißen Präzipitat zukommt; die Ergebnisse stützen die zweite Form.

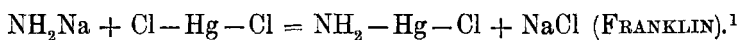
Wir dachten zuerst, daß der Stoff, wenn er ein Abkömmling von Merkurichlorid mit einer Amidogruppe wäre, sich möglicherweise mit Salzsäure zu einem Salz der Zusammensetzung $\text{HCl} \cdot \text{NH}_2 - \text{Hg} - \text{Cl}$ vereinigen könnte. Kalte Chlorwasserstoffsäure jedoch zersetzt ihn unter Bildung eines Gemisches von Merkurichlorid und Ammoniumchlorid im molekularen Verhältnis. Bromwasserstoff- und Jodwasserstoffsäure zersetzen ihn gleichfalls in der Kälte, und die entstehenden Produkte sind Gemische von Merkuri- und Ammoniumhalogeniden. In den beiden letzteren Fällen wurde Chlor durch Brom und Jod ersetzt, eine ähnliche Tatsache hat bereits RAY² aufgefunden. Schließlich untersuchten wir die Einwirkung kalter wässriger Fluorwasserstoffsäure und erhielten ein sehr interessantes Resultat. Der unschmelzbare weiße Präzipitat wurde zersetzt und lieferte ein Gemisch von Merkurichlorid, Merkurifluorid und Ammoniumfluorid. Dies Verhalten wirft einiges Licht auf seine Konstitution; es zeigt, daß das Chlor am Quecksilber und nicht am Stickstoff gebunden ist, wie durch die Formel $\text{NH}_2 - \text{Hg} - \text{Cl}$ ausgedrückt wird. Diese Reaktion kann durch die folgende Gleichung dargestellt werden:



¹ Journ. Chem. Soc. 1913, Transact.

² Journ. Chem. Soc. 1902, Transact.

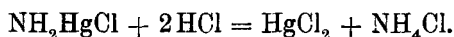
Als Stütze unserer Ansicht erhielten wir einen weiteren Beweis dadurch, daß eine verdünnte Lösung von Platinchlorid einen schönen gelben kristallinischen Niederschlag aus stark ammoniakalischer Lösung des unsmelzbaren weißen Präzipitates hervorrief, welcher die Zusammensetzung $\text{NH}_2\text{HgCl} \cdot \text{PtCl}_4$ hatte. Demnach ist bewiesen, daß dieser Stoff kein Abkömmling von Ammoniumchlorid ist, würde er das sein, so müßte er sehr wahrscheinlich eine Verbindung des üblichen Typus $2(\text{NH}_2\text{HgCl}) \cdot \text{PtCl}_4$ mit Platinchlorid bilden. Diese Ansicht über die Konstitution des unsmelzbaren weißen Präzipitates wird auch gestützt durch die synthetische Herstellung des Stoffes aus Merkurichlorid und Natriumamid



Experimenteller Teil.

Einwirkung von Halogenwasserstoffsäuren auf unsmelzbaren weißen Präzipitat.

Eine kleine Menge des trockenen Stoffes löste man in kalter verdünnter Chlorwasserstoffsäure und ließ dann die Flüssigkeit langsam im Vakuum über Kalk verdampfen. Man erhielt einen weißen Rückstand, der sich als ein Gemisch von Quecksilberchlorid und Ammoniumchlorid in molekularen Mengen erwies. Die Reaktion kann dargestellt werden durch die folgende Gleichung:



Die Einwirkung von Bromwasserstoff-, Jodwasserstoff- und Fluorwasserstoffsäure wurde dann in der gleichen Weise untersucht. Bei Bromwasserstoff- und Jodwasserstoffsäure war das Produkt in jedem Fall ein Gemisch der entsprechenden Mercuri- und Ammoniumhaloidsalze in molekularen Mengen, in denen keine Spuren von Chlor aufgefunden werden konnten. Das Produkt mit Bromwasserstoffsäure wurde vollständig analysiert mit dem folgenden Resultat

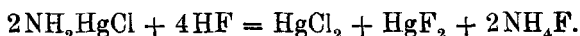
$$\text{Hg} = 42.85\%, \text{Br} = 52.42\%, \text{NH}_4 = 3.86\%.$$

$\text{HgBr}_2 \cdot \text{NH}_4\text{Br}$ erfordert: $\text{Hg} = 43.67\%, \text{Br} = 52.38\%, \text{NH}_4 = 3.94\%.$

Bei Fluorwasserstoffsäure zog man den trockenen Rückstand mit absolutem Alkohol aus, solange irgendwelches Quecksilber in Lösung ging; der alkoholische Extrakt hinterließ beim Verdampfen einen

¹ *Journ. Chem. Soc.* 1905, Abstr.

weißen Rückstand von reinem Merkurichlorid, das keine Spur von Ammoniak und Fluor enthielt. Der Rückstand nach Entfernung von Merkurichlorid wurde dann mit heißem Wasser behandelt, wobei er gelblich wurde, ein Charakteristikum des Oxyfluorids von Quecksilber. Das wässrige Filtrat dieses gelblichen Stoffes enthielt Quecksilber, Fluor und Ammoniak, jedoch kein Chlor. In Gegenwart von Fluorwasserstoffsäure bildet demnach unschmelzbarer weißer Präzipitat Merkurichlorid, Merkurifluorid und Ammoniumfluorid nach der Gleichung



Merkurichlorid wurde allein durch Alkohol ausgezogen, aus dem es durch Verdampfen wieder gewonnen werden konnte; heißes Wasser löste Ammoniumfluorid und zum Teil Merkurifluorid heraus und verwandelte dieses zum Teil in unlösliches gelbes Oxyfluorid.

Einwirkung von Platinchlorid auf unlöslichen weißen Präzipitat.

Man löste den Stoff in starkem Ammoniak und versetzte die Lösung mit verdünnter Platinchloridlösung, worauf sich sogleich ein schöner gelber kristallinischer Niederschlag bildete. Platinchloridlösung gibt mit starkem Ammoniak allein keinen Niederschlag. Diese Fällung enthielt Quecksilber und Platin. Offenbar ist es eine ganz andere Verbindung als das bekannte Platin-Ammoniumchlorid. Man trocknete den Stoff über konzentrierter Schwefelsäure und analysierte ihn mit den folgenden Ergebnissen. 0.2053 g Substanz gaben 0.0678 g Platin und 0.4223 g gaben 0.167 g HgS, woraus sich berechnet $\text{Pt} = 33.02\%$, $\text{Hg} = 34.08\%$; $\text{NH}_2\text{HgCl} \cdot \text{PtCl}_4$ erfordert: $\text{Pt} = 33.13\%$; $\text{Hg} = 33.98\%$.

Die Trennung des Platins von Quecksilber in der Verbindung war etwas schwierig. FRESSENIUS' Verfahren zur Trennung durch Fällung des Platins als Platinammoniumchlorid oder Platin-Kaliumchlorid erwies sich als unbefriedigend, da immer etwas Platin mit dem Quecksilber ins Filtrat ging. Dann wurde der Versuch gemacht, die Metalle zu trennen, indem man sie zuerst gemeinsam durch Zink fällte und dann das Quecksilber durch starke Salpetersäure auflöste. Es fand sich aber, daß gefälltes Platin, welches an und für sich sehr wenig in starker Salpetersäure löslich ist, in beträchtlichem Umfange gelöst wird, wenn Quecksilber zugegen ist. Diese Tatsache wurde auch durch besondere Versuche bestätigt. Die Schwierigkeit wurde schließlich überwunden, indem man Platin

und Quecksilber in verschiedenen Substanzproben bestimmte. Platin wurde durch einfaches Verglühn der Substanz bestimmt, wobei es allein zurückblieb, und außerdem durch gemeinschaftliche Fällung beider Metalle als Sulfide und Glühn des Niederschlages, bis er sich in metallisches Platin verwandelt hatte. Für die Bestimmung von Quecksilber entfernte man zuerst das Platin soweit wie möglich nach der Doppelchloridmethode, dann fällte man das Quecksilber als Sulfid und wog es in dieser Form, worauf man für das mitgerissene Platin eine Korrektur anbrachte, indem man schließlich das Quecksilbersulfid verflüchtigte, so daß nur Platin übrig blieb.

Bengal, Indien, Chemical Laboratory, Dacca College.

Bei der Redaktion eingegangen am 17. Januar 1914.
