XIII.

Beitrag zur Kenntniss der Quecksilberbasen.

Von

Dr. **Otto Schmieder** in Marburg.

Nachdem man durch die ausgezeichneten Untersuchungen von Würtz und Hofmann zu der Gewissheit gelangt ist, dass der Wasserstoff in dem Ammoniumoxyd und Ammoniak theilweise oder ganz durch Elemente oder zusammengesetzte Körper vertreten werden kann, war der Weg gebahnt, auch über die Constitution der mannigfaltigen Verbindungen, welche bei der Einwirkung des Ammoniaks auf einzelne Metalloxyde entstehen, eine einfachere und ungezwungenere Anschauung zu gewinnen.

Von diesen Verbindungen sind besonders die, welche durch Einwirkung des Ammoniaks auf Quecksilberoxyd entstehen, und in der letzten Zeit unter dem Namen Quecksilberbasen bekannt geworden sind, noch am wenigsten erforscht, und obgleich sich schon viele Chemiker mit deren Untersuchung beschäftigt haben, und viele Betrachtungsweisen über dieselben aufgestellt wurden, so fehlte es doch immer an einem genaueren Studium über die eigentliche und wahre Constitution derselben.

Um nun zuvor einen Ueberblick über diese Ansichten zu erhalten, will ich soweit es für den Zweck dieser Abhandlung nothwendig erscheint, eine kurze historische Entwicklung derselben hier folgen lassen.

Zuerst war es Guibourt, der die Verbindung, welche sich bildet, sobald man Quecksilberoxyd und Ammoniak zusammenbringt, einer genauen Untersuchung unterwarf. Er betrachtete diesen Körper als eine directe Verbindung des Ammoniaks mit Quecksilberoxyd also als Quecksilberoxyd-Ammoniak, und glaubte annehmen zu dürfen, dass die Zusammensetzung dieser Verbindung so constituiert sei, dass der Wasserstoff des Ammoniaks grade hinreiche um den Sauerstoff des Oxyds in Wasser zu verwandeln.

Nach ihm haben die verschiedenen Chemiker, welche sich mit diesem Gegenstand beschäftigt haben, als: Thenard, Fourcroy, Hennel und Mitscherlich, die Körper, welche durch Einwirkung des Ammoniaks auf Quecksilberoxyd oder auf Quecksilbersalze entstehen, gleichfalls als Verbindungen des Quecksilberoxyds mit Ammoniak zu betrachten gesucht. Nach dieser Annahme nun erhielten diese Verbindungen, wovon ich nur die bekannteren hier anführen will, folgende Formeln:

Quecksilberoxyd-Ammoniak.

Weisser Präcipitat.

Allein diese Betrachtungsweise wurde sehr bald durch eine neue wissenschaftlichere und theoretisch interessantere verdrängt, indem Kane seine zur damaligen Zeit viel Aufsehen erregende Amidtheorie aufstellte, und dieselbe namentlich auch für die Quecksilber-Ammoniakverbindungen anwendete. Kane nimmt nämlich in diesen Ammoniakverbindungen ein hypothetisches Radikal, das von ihm Amid oder auch Amidogen NH_2 genannt wurde, an, welches auch mit Quecksilber directe Verbindungen einzugehen die Fähigkeit haben sollte. In diesem Amid erkennt er einen schwachen Salzbilder, welcher in Verbindung mit 1 At. Wasserstoff das Ammoniak oder den Amidwasserstoff bildet. Kane behält den Ausdruck Ammonium bei, betrachtet aber dieses Radikal als eine Verbindung des Amids mit 2 Atomen Wasserstoff, also als $\text{NH}_2 + \text{H}_2$.

Es folgt nun aus dem Verhalten des Oxamids, Benzamids u. s. w. wie Kane bemerkt, dass bei Einwirkung des Ammoniaks auf ein Oxyd, Wasser und eine Verbindung von NH_2 mit der Basis des Oxyds entstehe, und dass auch ähnliches bei der Bildung des weissen Präcipitats geschähe,*) den er durch Fällen des Quecksilberchlorids durch Ammoniak gewonnen hatte.

Durch diese Untersuchungen des weissen Präcipitats zeigte nun Kane, dass derselbe nicht, wie früher nach

---

*) Dies. Journ. 8. 209.

Hennel angenommen wurde, aus einer Verbindung von Quecksilberoxyd und Salmiak bestehe, sondern dass er weder Quecksilberoxyd noch Wasser enthalte und betrachtete ihn desshalb nach seiner Amidtheorie als eine Verbindung von Quecksilberchlorid mit Amidquecksilber, sowie den gelben Körper, welcher durch Einwirkung von Alkalien und Wasser auf den weissen Präcipitat entsteht, als Quecksilberoxyamichlorid. Nach dieser Theorie wurden nun die Formeln für die Quecksilberoxyd-Ammoniak-Verbindungen in folgender Weise umgeändert:

Hierauf hat Millon diese Verbindungen einer neuen Untersuchung unterworfen, und gefunden, dass sich der Körper, welcher bei der Einwirkung des Quecksilberoxyds auf Ammoniak entsteht, wie eine starke Basis verhält. Dieselbe sollte mit Säuren constante Verbindungen eingehen und die Fähigkeit haben, aus den Ammoniaksalzen das Ammoniak frei zu machen. Er betrachtete diesen Körper daher als eine Basis, und zwar nach der Amidtheorie als eine Verbindung des Amidquecksilbers mit drei Atomen Quecksilberoxyd, und erwähnt in seiner Abhandlung über die Quecksilbersalze besonders, dass sich dasselbe in seinen Salzen wie ein entschieden basisches Oxyd verhalte. Aus diesen Salzen sollten nach ihm die kaustischen Alkalien die Basis ohne Zersetzung fällen, und wenn die Flüssigkeit nicht zum Sieden erhitzt würde, nur die Säure hinwegnehmen, während die complexe Base im wasserhaltigen Zustande als gelber Niederschlag niederfiele. Nach dieser Betrachtungsweise nahm demnach Millon in diesen Verbindungen eine quecksilberoxydhaltige Basis an, und änderte in diesem Sinne die von Kane aufgestellten Formeln für diese Verbindungen in Folgende ab:*)

---

*) Dies. Journ. 37. 117.

Quecksilberoxyd-Ammoniak.

Das gelbe Pulver.

aus dem weissen Präcipitat.

Ammoniak-Turbith.

Später hatte Schrötter versucht die Amidverbindungen des Quecksilbers als Vielfache von Quecksilberoxyd oder Oxydul, Chlorid oder Chlorür zu betrachten, in welchen ein oder mehrere Aequivalente des Sauerstoffs oder Chlors durch Amid vertreten sind, und gründete hierauf eine neue Nomenklatur dieser Verbindungen. *)

Nach einer von Rammelsberg angeregten Ansicht, dass man diese Quecksilbersalze auch als Stickstoffquecksilber-Verbindungen betrachten könne, spricht sich Hirzel bestimmt hierüber aus, indem er in seiner Abhandlung über die Einwirkung des Quecksilberoxyds auf das Ammoniak entschieden erklärt, dass das isolirt dargestellte Stickstoffquecksilber in diesen Verbindungen mit mehr Recht angenommen werden könne, als das hypothetische Amidquecksilber. Diese Behauptung gründet er besonders auf das Verhalten jener Verbindungen zu wässrigem Kali, indem er glaubt, jenen Verbindungen könne nicht sämtlicher Stickstoff durch Kochen mit Kali entzogen werden, jedoch giebt er schliesslich auch zu, dass nach der neuern Anschauungsweise auch im Stickstoffquecksilber alle drei Aequivalente Wasserstoff des Ammoniaks durch drei Aequivalente Quecksilber ersetzt sein könnten. **) Auch nach dieser Annahme wurde wieder eine neue Nomenklatur gegründet und diese Verbindungen in folgende Formeln übergeführt:

Quecksilberoxyd-Ammoniak.

Weisser Präcipitat.

Das gelbe Pulver.

Ammoniak-Turbith.

Allein seit durch die Untersuchungen Hofmann's

*) Sitzungsbericht der Wiener Acad. d. Wiss. Jahrgg. 1849. Hft. 1. S. 4—8.

**) Hirzel's Abhdlg. über die Einwirkung des Quecksilberoxyds auf das Ammoniak u. d. Ammoniakverbindungen. Leipzig, 1852.

die ausserordentliche Beweglichkeit der Wasserstoff-Atome in dem Ammoniak bekannt wurde, suchte man auch die Quecksilberamid-Verbindungen in dem Sinne der Ammoniumtheorie zu interpretiren. Obgleich nun zwar dadurch wieder eine ganz neue Nomenklatur nöthig wurde, so fand diese Anschauungsweise doch allgemeinen Anklang, und muss, nach meiner Ansicht, wegen ihrer Einfachheit und inneren Wahrscheinlichkeit vor allen Uebrigen den Vorzug erhalten, wesshalb man auch in neuester Zeit über die in theoretischer Beziehung früher so sehr complicirten Platinbasen durch Anwendung derselben Betrachtungsweise, eine einfachere Anschauung erhalten hat.

In diesem Sinne betrachtete man also auch die Quecksilberamid-Verbindungen, und nahm an, dass der Wasserstoff des Ammoniums oder des Ammoniumoxyds theilweise oder ganz durch Quecksilber vertreten werden könne.

Die durch diese Wasserstoff-Substitution entstandenen neuen Verbindungen treten nun als starke Basen auf, welche mit Säuren Salze zu bilden fähig sind, und denen man je nach der Zahl der substituirten Wasserstoff-Atome entsprechende Namen gegeben hat.

Nach den bis jetzt vorliegenden Untersuchungen hierüber, lassen sich folgende vier Quecksilber-Ammonium-Radicale annehmen:

Allein bei dieser Betrachtungsweise, welche doch sehr viel Wahrscheinlichkeit für sich hat, muss es auffallend und befremdend erscheinen, dass man von allen diesen Quecksilberbasen nur die Verbindungen mit Salzbildern kennen gelernt hat, also auch nicht eine einzige Verbindung dieser Radicale mit Sauerstoffsäuren bis jetzt dargestellt worden ist, und dass z. B. bei dem Bimer-

curammonium nur allein die Verbindung mit Chlor (weisser Präcipitat), die dieser Reihe angehört, existirt.

Nach dieser Theorie wäre demnach also der weisse Präcipitat*) die Chlorverbindung einer solchen Basis, worin zwei Atome Wasserstoff durch zwei Atome Quecksilber vertreten sind, also Bimercurammoniumchlorür $= \text{N}_{\text{H}_2}^{\text{Hg}_2}\text{Cl}$.

Zwar kannte man allerdings eine Reihe sauerstoffhaltiger Quecksilberverbindungen, durch deren Zusammensetzung sich aber Millon, wie schon oben angeführt worden ist, auffallender Weise veranlasst gefunden hatte, in demselben ein Quecksilber-Amid in Verbindung mit drei Atomen Quecksilberoxyd anzunehmen, welche Verbindung er als selbstständige Basis betrachtete, deren Formel aber später nach der Ammoniumtheorie umgeändert und Mercuramin genannt worden ist ($3\text{HgO} + \text{HgNH}_2 = \text{N}_{\text{H}_2}^{\text{Hg}_2}\text{O} + 2\text{HgO}$.)

Allein die Zusammensetzung des Mercuramins nach dieser Formel hat etwas so aussergewöhnliches, dass derselben weder in der organischen noch in der unorganischen Chemie unter den zusammengesetzten Radicalen eine analoge Verbindung zur Seite gestellt werden kann. Ich werde später zeigen, dass diese jedenfalls gezwungene Hypothese entbehrlich ist und dass die Sache sich auf einfachere Weise interpretiren lässt.

Freilich könnte man auch durch die Umsetzung der Elemente des Mercuramins, dasselbe als Tetramercurammoniumoxyd + 2 Atome Wasser betrachten, aber der Beweis für die Existenz eines wirklichen Tetramercurammoniumoxyds würde schwer zu führen sein, und wie ich weiter unten anführen werde, widerstreiten die Eigenschaften dieser Verbindungen direct einer solchen Annahme.

Die betreffende Formel des Quecksilberoxyd-Ammo-

---

*) Unter weissem Präcipitat ist hier stets der von Kane dargestellte verstanden, welcher durch Fällen einer Quecksilberchloridlösung mit wässrigem Ammoniak erhalten wird.

niaks kann demnach, je nachdem man der einen oder anderen Ansicht huldigt, in folgender Weise geschrieben werden.

Nach der Annahme von Quecksilberoxyd-Ammoniak Nach der Annahme von Amidquecksilber Nach der Annahme von Stickstoffquecksilber Nach der Annahme von Mercuramin von Tetramercurammoniumoxyd

Wasserfreie Basis über Schwefelsäure getrocknet:

Wasserhaltige Basis bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet:

In vorliegender Abhandlung werde ich nun ein Doppelsalz von schwefelsaurem Bimercurammoniumoxyd mit schwefelsaurem Ammoniak genauer beschreiben worin Bimercurammoniumoxyd als solches enthalten ist, nebst

einer Reihe von basischen Verbindungen, die aus demselben gewonnen wurden, womit ich den Beweis zu liefern beabsichtige, dass die Interpretation nach der Ammoniumtheorie die einfachste und ungezwungenste ist, und dass ferner die sogenannten Mercuraminverbindungen nichts anderes sind, als gewöhnliche basische Quecksilberoxydverbindungen eines Bimercurammoniumoxydsalzes.

Darstellung und Beschreibung eines Doppelsalzes von schwefelsaurem Bimercurammoniumoxyd mit schwefelsaurem Ammoniumoxyd.

Was die Darstellung dieses Salzes betrifft, so beruht dieselbe auf der bereits bekannten Eigenschaft des schwefelsauren Ammoniumoxyds das Quecksilberoxyd in reichlicher Menge aufzulösen, und kommt es dabei hauptsächlich darauf an, nicht die geringste Wärme anzuwenden, sowie genau den Zeitpunkt zu beobachten, wann das Quecksilberoxyd im Ueberschuss vorhanden, und mithin auch kein freies schwefelsaures Ammoniumoxyd mehr anwesend ist.

Obgleich nun zwar schon mehrere Chemiker Salze durch Einwirkung von Quecksilberoxyd auf schwefelsaures Ammoniumoxyd erhalten haben, so wurden bei deren Darstellung doch nicht jene wichtigen Vorsichtsmaassregeln beobachtet, wesshalb man stets andere Verbindungen erhalten hatte.

Bevor ich jedoch zur Bereitung dieser Verbindung schritt, stellte ich mir erst sowohl Quecksilberoxyd als auch schwefelsaures Ammoniumoxyd in chemisch reinem Zustande dar. Das schwefelsaure Ammoniumoxyd stellte ich durch Neutralisation von reinem Ammoniak mit chemisch reiner Schwefelsäure dar, Eindampfen im Wasserbade unter öfterem Zusatz von Ammoniak und Krystallisiren, wobei ich vollständig neutrale Krystalle von schwefelsaurem Ammoniak erhielt. Das Quecksilberoxyd wandte ich stets als gelbe amorphe Modification an, welche ich darstellte, durch Eintragen einer Quecksilberchloridlösung in chemisch reine Kalilauge, und sorgfältigem Auswaschen

des erhaltenen Niederschlags. Die rothe krystallinische Modification von Quecksilberoxyd habe ich jedoch nur versuchsweise angewendet.

Nachdem ich nun die vollständige Gewissheit erlangt hatte, beide Verbindungen im chemisch reinem Zustande in Händen zu haben, wurde in eine in der Kälte gesättigte Lösung von neutralem schwefelsauren Ammoniumoxyd fein geriebenes Quecksilberoxyd eingetragen, jedoch ohne zu kochen, ja nicht einmal zu erwärmen.

Diese Operation muss jedoch mit einiger Vorsicht ausgeführt werden, indem man das Quecksilberoxyd nur immer nach und nach in kleinen Mengen in die schwefelsaure Ammoniumoxyd-Lösung einträgt, und nicht früher eine neue Portion zugiebt, bis die erste vollkommen aufgelöst ist, womit man so lange fortfährt, bis die Flüssigkeit anfängt trübe zu werden, was durch die Ausscheidung einer weissen basischen Verbindung bedingt wird, welche sich durch noch weiteren Zusatz von Quecksilberoxyd vermehrt, und als ein Zeichen betrachtet werden kann, dass die zur Bildung des erhaltenen Salzes erforderliche Menge Quecksilberoxyd vorhanden ist.

Das Eintragen des Quecksilberoxydes in die schwefelsaure Ammoniumoxyd-Lösung, ist anfangs von einem starken Zischen begleitet, und die Einwirkung mitunter so heftig, dass ein tönendes Geräusch deutlich wahrgenommen werden kann.

In einem weit geringeren Grade wirkt, wie schon bekannt, das rothe krystallinische Quecksilberoxyd auf die schwefelsaure Ammoniumoxyd-Lösung, auch löst dieselbe nur wenig davon auf, und scheidet sich das schon erwähnte basische Salz früher aus, bevor die Lösung mit Quecksilberoxyd gesättigt ist, während sie dann von der gelben Modification noch eine grössere Menge aufzunehmen fähig ist.

Da sich bei dem Eindampfen im Wasserbade der mit Quecksilberoxyd gesättigten schwefelsauren Ammoniumoxyd-Lösung ebenfalls wieder eine weisse basische Verbindung ausschied, so wurde, um dieses zu vermeiden, die Lösung entweder durch freiwilliges Verdunsten an der

atmosphärischen Luft, oder um schneller zum Ziele zu gelangen unter der Luftpumpe zur Krystallisation gebracht.

Aus concentrirten Lösungen waren schon nach 24 Stunden sehr feine fast nadelförmige Kryställchen von mikroskopischer Kleinheit ausgeschieden, die in Büschel zusammengewachsene Krystallgruppen bildeten, während aus verdünnten Lösungen erst nach Wochen grössere Krystalle von mehr normalem Habitus sich erzeugten. Diese letzteren zeigen deutlich, dass sie dem orthorhombischen Krystallsystem angehören; sie sind zum Theil tafelförmig, wie die gewöhnliche Form des schwefelsauren Baryts, andere sind durch eine grössere Mannichfaltigkeit der Flächen ausgezeichnet.

Die auf diese Weise dargestellten Krystalle dieses Salzes sind vollkommen wasserhell und besitzen im frischen Zustande einen lebhaften Glasglanz, den sie aber, längere Zeit der Luft und dem Licht ausgesetzt ohne grade zer setzt zu werden verlieren. Schon durch die geringste Menge Wasser verliert das Salz seine krystallinische Beschaffenheit, zerfällt und scheidet eine weisse basische Verbindung aus. In schwefelsaurem Ammoniumoxyd, sowie auch in Chlorammonium löst sich das Salz mit Leichtigkeit auf, ebenso ist es auch in verdünnter und concentrirter Chlorwasserstoffsäure, sowie in sehr verdünnter Schwefelsäure und Salpetersäure löslich, dagegen unlöslich in concentrirter Salpetersäure. Durch Kochen mit concentrirter Schwefelsäure tritt eine vollständige Zersetzung ein, indem sich schwefelsaures Quecksilberoxyd und schwefelsaures Ammoniumoxyd bildet.

Lässt man verdünnte Kalilauge bei gewöhnlicher Temperatur darauf einwirken, so entsteht unter Ammoniak-Entwicklung eine weisse basische Verbindung von anderer Zusammensetzung als die durch Wasser erhaltene. Durch Kochen mit concentrirter Kalilauge jedoch bildet sich im Anfang eine gelbliche Verbindung, welche bei länger fortgesetztem Kochen mit erneuerter concentrirter Kalilauge unter Ammoniak-Entwicklung vollständig zerlegt wird, und reines Quecksilberoxyd hinterlässt.

Schwefelwasserstoff zerlegt die Verbindung gänzlich in Schwefelquecksilber und neutrales schwefelsaures Ammoniumoxyd.

Werden die feingeriebenen Krystalle bei einer Temperatur von $+90^{\circ}$ C. im Luftbad getrocknet, so bleibt das Salz anfangs weiss, steigt die Temperatur jedoch bis $+115^{\circ}$ C. so geht die weisse Farbe in eine etwas röthliche über, ohne dabei etwas Anderes als Wasser zu verlieren. Bei dem Erhitzen in einer Glasröhre giebt das Salz zuerst Wasser ab, alsdann entweicht Ammoniak und eine gelbe Masse sublimirt, die bei dem Erkalten weiss wird, während die Wandungen der Glasröhre mit einem grauen Spiegel von metallischem Quecksilber beschlagen werden. Zugleich bleibt eine rothbraune Masse zurück, welche unter starkem Aufschäumen mit einem schwachen Geräusch unter Entwicklung von schwefliger Säure schmilzt und beim starken Glühen keinen Rückstand hinterlässt.

Zur Analyse wurde das krystallisirte wasserhaltige Salz von verschiedenen Darstellungen fein gerieben, und zur Entfernung der etwa anhängenden Feuchtigkeit zwischen Filtrirpapier längere Zeit gepresst und vollkommen lufttrocken in Chlorwasserstoffsäure gelöst. Aus der siedendheissen Lösung wurde das Quecksilber durch Einleiten von gewaschenem Schwefelwasserstoffgas gefällt, und das Filtrat entweder durch Fällen mit Chlorbaryum zur Bestimmung der Schwefelsäure benutzt, oder durch Eindampfen im Wasserbade zur Bestimmung des schwefelsauren Ammoniumoxyds verwandt. Diese letztere Lösung wurde auch in einzelnen Fällen in bekannter Weise mit Platinchlorid versetzt, und aus dem erhaltenen Niederschlag der Stickstoffgehalt berechnet.

Die auf diese Weise angestellten Analysen ergaben folgende Resultate:

1) 0,6866 Substanz gaben 0,4570 Schwefelquecksilber, entsprechend 0,3939 Quecksilber oder 57,3696 p. C. Das Filtrat gab 0,4694 schwefelsauren Baryt, entsprechend 0,1612 oder 23,4780 p. C. Schwefelsäure.

2) 0,7182 Substanz gaben 0,4780 Schwefelquecksilber,

entsprechend 0,4121 oder 57,3795 p. C. Quecksilber. Das Filtrat gab 0,4816 schwefelsauren Baryt, entsprechend 0,1653 oder 23,0158 p. C. Schwefelsäure.

3) 1,0872 Substanz gaben 0,7246 Schwefelquecksilber, entsprechend 0,6246 oder 57,4503 Quecksilber, das Filtrat gab 0,7290 schwefelsauren Baryt, entsprechend 0,2503 oder 23,0224 p. C. Schwefelsäure.

4) 0,6736 Substanz gaben 0,4475 Schwefelquecksilber, entsprechend 0,3857 oder 57,2595 Quecksilber. Die vom Schwefelquecksilber abfiltrirte Flüssigkeit hinterliess 0,2564 oder 38,0641 p. C. schwefelsaures Ammoniumoxyd, entsprechend 0,0544 oder 8,0760 Stickstoff, und 0,1553 oder 23,0552 p. C. Schwefelsäure.

5) 1,4576 Substanz gaben 0,9700 Schwefelquecksilber, entsprechend 0,8362 oder 57,3682 p. C. Quecksilber. Aus dem Filtrat wurde erhalten 1,8564 Platinchlorid-Chlorammonium, entsprechend 0,1164 oder 7,9857 p. C. Stickstoff.

6) 0,9036 Substanz gaben 0,6041 Schwefelquecksilber, entsprechend 0,5207 oder 57,6250 p. C. Quecksilber. Aus dem Filtrat wurde erhalten, 1,1600 Platinchlorid-Chlorammonium, entsprechend 0,0727 oder 8,0455 p. C. Stickstoff.

Die Resultate dieser Analysen sind also folgende:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Quecksilber	= 57,3696	57,3795	57,4503	57,2595	57,3682	57,6250
Schwefelsäure	= 23,4780	23,0158	23,0224	23,0552	—	—
Stickstoff	= —	—	—	8,0760	7,9857	8,0455

Hieraus ergibt sich die Formel:

Denn:

		Berechnet.	Gefunden.
			Mittel.
Quecksilber	= 2 Aeq. = 200	57,4712	57,4086
Schwefelsäure	= 2 Aeq. = 80	22,9885	23,1178
Stickstoff	= 2 Aeq. = 28	8,0459	8,0357
Wasserstoff	= 6 Aeq. = 6	1,7241	1,7220
Sauerstoff	= 2 Aeq. = 16	4,5979	4,6159
Wasser	= 2 Aeq. = 18	5,1724	5,1000
		348	100,0000
		100,0000	100,0000

Wie schon angeführt wurde, verliert das Salz schon bei verhältnissmässig niederer Temperatur Wasser, ohne eine weitere Zersetzung zu erleiden.

Zur Bestimmung dieses Wassergehalts wurde eine abgewogene Menge des lufttrockenen Salzes bei einer Temperatur von $+115^{\circ}\text{C}$. im Luftbad getrocknet, und zwar so lange, bis das Salz keinen Gewichtsverlust mehr erlitt, wo es dann eine röthliche Farbe angenommen hatte, die als Beweis gelten konnte, dass das Salz sein Krystallwasser vollkommen verloren hatte.

1) 1,2706 Substanz verloren bei $+115^{\circ}\text{C}$. getrocknet 0,0656 oder 5,1620 p. C. Wasser.

2) 0,6146 Substanz verloren bei $+115^{\circ}\text{C}$. getrocknet 0,0318 oder 5,1708 p. C. Wasser.

3) 0,6990 Substanz verloren bei $+115^{\circ}\text{C}$. getrocknet 0,0362 oder 5,1788 p. C. Wasser.

	Aeq. In 100 Th. Gefunden.			Mittel.
	I.	II.	III.	
$\text{N}^{\text{H}_2}\text{O} \cdot \text{SO}_3 + \text{NH}_4\text{O} \cdot \text{SO}_3 = 330$	94,8276			
2 Atome Wasser	= 18	5,1724	5,1620 5,1708 5,1788	5,1705
	348	100,0000		

Demnach enthält das Salz zwei Atome Krystallwasser. Um nun auch diesen Wassergehalt genau zu bestätigen, wurde die Zusammensetzung dieses Salzes im wasserfreien Zustande durch die Analyse ermittelt, und dabei wie schon oben angegeben verfahren. Hierdurch wurden folgende Resultate erhalten:

1) 0,7536 Substanz gaben 0,5298 Schwefelquecksilber, entsprechend 0,4567 oder 60,6024 p. C. Quecksilber. Das Filtrat von dem Schwefelquecksilber-Niederschlag gab 0,5490 schwefelsauren Baryt, entsprechend 0,1884 oder 25,0000 p. C. Schwefelsäure.

2) 0,8552 Substanz gaben 0,5981 Schwefelquecksilber, entsprechend 0,5156 oder 60,2899 p. C. Quecksilber. Das Filtrat von dem Schwefelquecksilber gab 0,6096 schwefelsauren Baryt, entsprechend 0,2093 oder 24,4738 p. C. Schwefelsäure.

3) 0,7050 Substanz gaben 0,4994 Schwefelquecksilber, entsprechend 0,4305 oder 61,0638 p. C. Quecksilber. Das Filtrat von dem Schwefelquecksilber gab 0,5086 schwefelsauren Baryt, entsprechend 0,1746 oder 24,7659 p. C. Schwefelsäure.

Die Ergebnisse dieser Analysen sind daher:

	I.	II.	III.
Quecksilber	= 60,6024	60,2899	61,0638
Schwefelsäure	= 25,0000	24,4738	24,7659

Aus diesen erhaltenen Werthen, ergibt sich folgende Formel für die wasserfreie Verbindung:

Denn:

		Berechnet.	Gefunden. Mittel.
Quecksilber	= 2 Aeq. = 200	60,6060	60,6520
Schwefelsäure	= 2 Aeq. = 80	24,2424	24,7465
Stickstoff	= 2 Aeq. = 28	8,4848	—
Wasserstoff	= 6 Aeq. = 6	1,8181	—
Sauerstoff	= 2 Aeq. = 16	4,8487	—
	330	100,0000	

Die Bildungsweise dieses Salzes ist sehr leicht zu erklären, es wirken nämlich zwei Atome Quecksilberoxyd auf zwei Atome schwefelsaures Ammoniumoxyd, aus einem Atom von letzterem verdrängen zwei Atome Quecksilber zwei Atome Wasserstoff, während zwei Atome Wasser gebildet werden. Die Zersetzung erfolgt demnach nach folgendem Schema:

Es kann wie die Bildungsweise zeigt, und wie der Versuch bestätigt hat, kein Ammoniak frei werden, auch mache ich besonders darauf aufmerksam, dass aus diesem Salz mit Leichtigkeit die zwei Atome Wasser ausgetrieben werden können.

Wollte man diese Formel des schwefelsauren Bimercurammoniumoxyds nach der Amidtheorie von Kane umsetzen, so würde folgende Formel daraus entstehen:

oder nach der Ansicht von Millon:

Dagegen würde man nach der Annahme von Stickstoffquecksilber die Zusammensetzung dieser Verbindung

dreimal nehmen müssen, um folgende ganz unwahrscheinliche und complicirte Formel zu erhalten:

Das Verhalten dieser Verbindung zu Kali und dem Wasser habe ich noch genauer studirt, und durch Einwirkung beider Reagentien auf dieses Doppelsalz eine Reihe basischer Salze erhalten, welche in ihrer Zusammensetzung mit den sogenannten Mercuraminverbindungen die grösste Aehnlichkeit zeigen.

Um nun das Salz darzustellen, welches sich bildet, wenn man die Doppelverbindung mit Wasser behandelt, wurden die fein zerriebenen Krystalle desselben mit der hinreichenden Menge Wasser längere Zeit in der Kälte behandelt, wodurch die krystallinische Beschaffenheit derselben verschwand, und sie in ein schweres weisses Pulver verwandelt wurde. Das Filtrat enthielt viel Schwefelsäure, aber keine Spur Quecksilber. Das Auswaschen des weissen Körpers mit kaltem Wasser geschah dann so lange, bis das Filtrat keine Reaction auf Schwefelsäure mehr zeigte.

Auch kann man die ursprüngliche Lösung des Quecksilberoxyds in schwefelsaurem Ammoniumoxyd gleich direct in eine hinreichende Masse Wasser giessen, und den erhaltenen Niederschlag mit kaltem Wasser auswaschen. In diesem Falle jedoch enthielt die abfiltrirte Flüssigkeit noch eine geringe Menge Quecksilberoxyd gelöst, welche nach einer Bestimmung, die ich machte, ungefähr acht p. C. betrug.

Die nach beiden Methoden dargestellte Verbindung zeigt sich als ein schweres, weisses, erdiges Pulver, dem bei dem Kochen mit Wasser, oder selbst schon bei dem Auswaschen mit kochendem Wasser noch ferner Schwefelsäure entzogen werden kann, ohne eine Veränderung der Farbe hervorzubringen. Auch durch Kochen mit verdünnter Kalilauge wird dieser Verbindung Schwefelsäure entzogen, wobei jedoch Ammoniak frei wird und die ursprüngliche weisse Farbe in eine etwas gelbliche übergeht. Bei dem Kochen mit concentrirter Kalilauge schreitet die Zersetzung unter Ammoniak-Entwicklung immer weiter

fort, und wird das Kochen mit neuen Mengen Kali und wenigem Wasser längere Zeit fortgesetzt, so entweicht fortwährend Ammoniak, bis endlich eine vollständige Zersetzung eingetreten ist, und der vollkommen gelb gewordene Rückstand nur aus reinem Quecksilberoxyd besteht. In einer concentrirten Lösung von schwefelsaurem Ammoniumoxyd ist dieser frisch gefällte noch nicht getrocknete weisse Körper ohne Ammoniakentwicklung ziemlich leicht löslich, schwerer dagegen im getrockneten Zustande, es wird dadurch die ursprüngliche Doppelverbindung wieder hergestellt. Wird das Salz mit einer Chlorammoniumlösung gekocht, so löst es sich vollständig darin auf, während zugleich eine reichliche Ammoniakentwicklung stattfindet. Concentrirte und verdünnte Chlorwasserstoffsäure, sowie sehr verdünnte Schwefelsäure lösen das Salz sehr leicht auf, dagegen ist es unlöslich in concentrirter und verdünnter Salpetersäure, sowie auch in concentrirter Schwefelsäure. Bei einer Temperatur von $+115^{\circ}$ C. im Luftbad getrocknet wird das weisse Salz gelb, ohne dabei an Gewicht zu verlieren. Erhitzt man dieses gelbe Pulver in einer Glasröhre, so bräunt es sich, und die Zersetzung erfolgt unter Freiwerden von Wasser, Stickgas, Quecksilber und schwefliger Säure. Nachdem die Bildung von Wasser beendet ist entweicht Stickstoffgas, während zugleich die Wandungen der Glasröhre mit einem grauen Quecksilberspiegel überzogen werden. Als Rückstand bleibt dabei eine gelbe, bei dem Erkalten weisse Masse von schwefelsaurem Quecksilberoxydul, welche beim stärkeren Erhitzen unter Aufschäumen mit schwachem Geräusch schmilzt, und sich unter Entwicklung von schwefliger Säure ohne Rückstand verflüchtigt. Dieses Salz, nach beiden beschriebenen Bereitungs-Methoden dargestellt, wurde von mir der Analyse unterworfen, welche folgende Resultate lieferte.

Analysen des Salzes, welches aus den Krystallen der Doppelverbindung durch Behandlung mit Wasser erhalten wurde.

1) 2,2460 Substanz gaben 2,1406 Schwefelquecksilber, entsprechend 1,8453 oder 82,1593 p. C. Quecksilber. Das Filtrat von dem Schwefelquecksilber in dem Wasserbad eingedampft, hinterliess 0,3476 schwefelsaures Ammoniumoxyd, entsprechend 0,2106 oder 9,3766 Schwefelsäure, und 0,0737 oder 3,3962 p. C. Stickstoff.

2) 0,6306 Substanz gaben 0,6010 Schwefelquecksilber, entsprechend 0,5181 oder 82,1596 Quecksilber. Das Filtrat gab 0,1710 schwefelsauren Baryt, entsprechend 0,0587 oder 9,3085 p. C. Schwefelsäure.

3) 1,6772 Substanz gaben 1,5980 Schwefelquecksilber, entsprechend 1,3775 oder 82,1309 Quecksilber. Das Filtrat gab 0,4555 schwefelsauren Baryt, entsprechend 0,1564 oder 9,3251 Schwefelsäure.

Analysen des Salzes, welches durch Fällung mit Wasser aus der mit Quecksilberoxyd gesättigten schwefelsauren Ammoniumoxydlösung dargestellt wurde.

4) 0,8190 Substanz gaben 0,7806 Schwefelquecksilber, entsprechend 0,6729 oder 82,1611 Quecksilber. Das Filtrat eingedampft hinterliess 0,1270 schwefelsaures Ammoniumoxyd, entsprechend 0,0769 oder 9,3894 Schwefelsäure und 0,0263 oder 3,2112 p. C. Stickstoff.

5) 0,6742 Substanz gaben 0,6420 Schwefelquecksilber, entsprechend 0,5534 oder 82,024 p. C. Quecksilber. Das Filtrat gab 0,1840 schwefelsauren Baryt, entsprechend 0,0631 oder 9,3592 p. C. Schwefelsäure.

Die Verbindung ist daher zusammengesetzt aus:

	I.	II.	III.	IV.	V.
Quecksilber	82,1593	82,1596	82,1309	82,1611	82,0824
Schwefelsäure	9,3766	9,3085	9,3251	9,3894	9,3592
Stickstoff	3,3962	—	—	3,2112	—

und hieraus ergibt sich die Formel:

Denn:

		Berechnet.	Gefunden.
			Mittel.
Quecksilber	= 7 Aeq. = 700	82,1597	82,1386
Schwefelsäure	= 2 Aeq. = 80	9,3896	9,3517
Stickstoff	= 2 Aeq. = 28	3,2863	3,3037
Wasserstoff	= 4 Aeq. = 4	0,4695	0,4656
Sauerstoff	= 5 Aeq. = 40	4,6949	4,7404
	852	100,0000	100,0000

Die Analysen des nach beiden Darstellungsweisen erhaltenen Salzes, sind demnach sehr übereinstimmend, und deren Identität also durch vorstehende Analysen bewiesen.

Durch Einwirkung des Wassers bei gewöhnlicher Temperatur auf die Doppelverbindung des schwefelsauren Bimercurammoniumoxyds werden sieben Atome derselben durch sechs Atome Wasser zerlegt, und zwei Atome dieser basischen Verbindung und zehn Atome schwefelsaures Ammoniumoxyd gebildet. Es lässt sich demnach diese Zersetzung nach folgendem Schema erläutern:

Nach dieser Formel kann die Zersetzung bei höherer Temperatur folgendermaassen erklärt werden:

Schon Fourcroy hatte einen ähnlichen Körper durch Einwirkung des Ammoniaks auf schwefelsaures Quecksilberoxyd erhalten, welcher unter dem Namen Ammoniak-Turbith bekannt ist, aber keine Analysen desselben bekannt gemacht. Auch Kane stellte diesen Körper dar, und zwar durch Digestion des neutralen schwefelsauren Quecksilberoxyds mit Ammoniakflüssigkeit, er erforschte nach sorgfältigen Analysen die Zusammensetzung desselben und betrachtete ihn zusammengesetzt nach der Formel:

$3\text{HgO} + \text{SO}_3 + \text{HgNH}_2$ oder $2\text{HgOHgNH}_2 + \text{SO}_3\text{HgO}$,
also analog zusammengesetzt dem gelben Körper, welcher

durch Zersetzung des weissen Präcipitats erhalten wird. *) Millon erhielt diese Verbindung ebenfalls auf diese Weise änderte aber die Formel des Ammoniak-Turbiths folgendermaassen $3\text{HgOHgNH}_2 + \text{SO}_3$ um. Dieselbe weisse Verbindung gewann auch Uilgren durch Digestion des Mineral-Turbiths mit einer Lösung von schwefelsaurem Ammoniumoxyd. Auch Hirzel erhielt ganz dieselbe Verbindung durch Kochen von Quecksilberoxyd mit einer Lösung von schwefelsaurem Ammoniumoxyd und betrachtete diesen Körper zusammengesetzt nach der Formel: $\text{Hg}_3\text{N} + \text{HgO} \cdot \text{SO}_3 + 2\text{HO}$, indem er Stickstoffquecksilber in der Verbindung annimmt. In neuester Zeit hat man diese Verbindung als schwefelsaures Mercuramin betrachtet, und die Formel folgendermaassen geschrieben:

Die Analysen des Ammoniak-Turbiths, welche diese Chemiker angestellt haben, stimmen so genau überein, dass man deren Richtigkeit nicht bezweifeln kann, sie weichen aber von dem Ergebnisse meiner Analysen des beschriebenen basischen Salzes um ein Geringes ab, indem dasselbe nur ein p. C. Quecksilber weniger und ein p. C. Schwefelsäure mehr enthält, welches demnach als ein weniger basisches Salz als der Ammoniak-Turbith zu betrachten ist. Da dieser Körper jedoch nur durch Kochen der betreffenden Verbindungen von den genannten Chemikern erhalten wurde, so war es sehr wahrscheinlich, dass man auf dieselbe Weise auch aus der oben angeführten Doppelverbindung denselben Ammoniak-Turbith erhalten werde und zwar um so mehr, als das eben beschriebene basische Salz, welches an kaltes Wasser keine Schwefelsäure abgab, bei dem Kochen mit Wasser Schwefelsäure verlor.

Bei dieser Gelegenheit will ich übrigens bemerken, dass ich immer bei der Darstellung der basischen Verbindungen streng darauf Rücksicht genommen habe, ob die Bereitung in der Wärme oder in der Kälte vorgenommen wurde. Denn wie die Erfahrung lehrt, werden durch

---

*) Dies. Journ. VIII. 219.

Kochen stets, durch eine weitergehende Zersetzung, mehr basischere Verbindungen erhalten, während dagegen bei niederer Temperatur gewöhnlich ein gleichförmiges und constantes basisches Salz gewonnen wird. Es wurden deshalb die feinzerriebenen Krystalle der Doppelverbindung längere Zeit mit Wasser gekocht, die Flüssigkeit öfters abgogossen, und das Kochen mit neuen Mengen Wasser so lange fortgesetzt, bis im Filtrat keine Schwefelsäure mehr zu entdecken war.

Auf diese Weise wurde ebenfalls ein weisses, schweres adhärendes Pulver erhalten, welches bei dem Trocknen gelb wird, und mit kochendem Wasser behandelt keine Schwefelsäure verlor.

Das Verhalten dieses Körpers zu Kali, Säuren und Chlorammonium zeigte dieselben Eigenschaften der vorigen Verbindung, ebenso lieferte auch die Zersetzung bei höherer Temperatur ähnliche Producte, als Stickstoff, Wasser, Quecksilber und schweflige Säure, welche letztere durch Zersetzung des schwefelsauren Quecksilberoxyduls entsteht.

Um die Zusammensetzung dieses Körpers zu ermitteln, wurde eine abgewogene Menge bei $+115^{\circ}$ C. getrocknet, in Chlorwasserstoffsäure gelöst, und mit der Lösung wie früher angegeben wurde, verfahren.

Die Analyse ergab folgendes Resultat: 1,0820 Substanz gaben 1,0459 Schwefelquecksilber, entsprechend 0,9016 oder 83,3271 p. C. Quecksilber. Das Filtrat von dem Schwefelquecksilber hinterliess im Wasserbad über der Spirituslampe eingedampft 0,1493 schwefelsaures Ammoniumoxyd, entsprechend 0,0904 oder 8,3540 p. C. Schwefelsäure, und 0,0316 oder 2,9205 p. C. Stickstoff. Hieraus lässt sich nachstehende Formel berechnen:

Denn					Nach	Nach
			Berechn.	Gef.	Kane.	Hirzel.
Quecksilber	= 4 Aeq.	400	83,3333	83,3271	83,43	83,31
Schwefelsäure	= 1 Aeq.	40	8,3333	8,3540	8,25	8,67
Stickstoff	= 1 Aeq.	14	2,9166	2,9205	—	—
Wasserstoff	= 2 Aeq.	2	0,4166	0,4158	—	—
Sauerstoff	= 3 Aeq.	24	5,0002	4,9826	—	—
			480	100,0000	100,0000	

Die Zusammensetzung dieser Verbindung beweist vollständig, dass dieselbe mit dem von Kane erhaltenen Ammoniak-Turbith identisch ist.

Es lässt sich die Bildungsweise des auf diese Weise dargestellten Ammoniak-Turbiths folgendermaassen erklären: Zwei Atome der Doppelverbindung werden durch zwei Atome Wasser zerlegt, in ein Atom Ammoniak-Turbith und drei Atome schwefelsaures Ammoniumoxyd, und zwar nach folgendem Schema:

Auch nach dieser Formel ist die Zersetzung bei höherer Temperatur sehr leicht zu erläutern, denn:

Hieraus ergibt sich also, dass man durch Zersetzung der Doppelverbindung von schwefelsaurem Bimercurammoniumoxyd mit schwefelsaurem Ammoniumoxyd mittelst Wasser zwei Verbindungen erzielt, von denen die eine nach folgender Formel zusammengesetzt ist:

während die andere durch Kochen mit Wasser bereitet den gewöhnlichen Ammoniak-Turbith darstellt.

Es lag nun sehr nahe, dass nicht allein durch Wasser, sondern auch durch Einwirkung von Kali ähnliche basische Verbindungen erhalten werden können, wesshalb ich den weissen Körper, welcher entsteht, wenn man die ursprüngliche Doppelverbindung durch verdünnte Kalilauge zerlegt, einer genauen Untersuchung unterworfen habe.

Zu diesem Zweck löste ich das Doppelsalz in so viel verdünnter Schwefelsäure auf, dass eine Zersetzung des Salzes vermieden wurde. Das Auflösen muss namentlich ohne Wärme unter allmählichem Eintragen des Salzes in die verdünnte Säure geschehen, wobei zu beobachten ist, dass stets Säure im Ueberschuss vorhanden sei, indem sich sonst eine basische unlösliche Verbindung ausscheidet.

Wird die schwefelsaure Auflösung in eine verdünnte Kalilauge gegossen, so entsteht sogleich ein weisser Niederschlag unter Ammoniakentwicklung, wobei man Sorge tragen muss, dass stets freies Kali vorhanden ist. Der weisse Körper wurde nun zur besseren Entfernung des schwefelsauren Kali mit warmem Wasser so lange ausgewaschen, bis das Filtrat vollkommen frei von Schwefelsäure und Kali war, die von dem Niederschlag abfiltrirte kalische Lauge enthielt keine Spur Quecksilber. Die reine Verbindung zeigt sich als ein weisses, schweres abfärbendes Pulver, welche bei $+ 115^{\circ}$ C. im Luftbad getrocknet eine gelblich-weiße Farbe annimmt, ohne dabei einen Gewichtsverlust zu erleiden. Bei dem Kochen mit einer Chlorammoniumlösung löst sie sich unter Ammoniakentwicklung vollständig auf. Mit einer Lösung von schwefelsaurem Ammoniumoxyd gekocht, wird sie ebenfalls gelöst, wobei sich wieder die Doppelverbindung bildet, wesshalb in diesem Falle kein Ammoniak frei werden kann. In verdünnter und concentrirter Chlorwasserstoffsäure, so wie in sehr verdünnter Schwefelsäure ist die Verbindung leicht löslich, dagegen unlöslich in Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure. Durch Kochen mit verdünnter Kalilauge entweicht Ammoniak und die weisse Farbe der nicht getrockneten Verbindung geht in eine gelbliche über. Bei weiterem Kochen mit erneuerter concentrirter Kalilauge tritt wie bei dem oben angeführten basischen Salz unter Ammoniakentwicklung eine totale Zersetzung ein, so dass auch hier reines Quecksilberoxyd im Rückstand bleibt.

Wird diese Verbindung in einer Glasröhre schwach erhitzt, so färbt sie sich zuerst braun und die einzelnen Pulvertheilchen gerathen in eine hüpfende Bewegung, bei weiterem Erhitzen giebt sie Wasser ab, später sublimirt metallisches Quecksilber, welches die Wandungen der Glasröhre mit einem grauen Metallspiegel überzieht, während zugleich salpetrige Säure entweicht, und ein halb geschmolzener roth-brauner Körper zurückbleibt. Derselbe wird beim Erkalten weiss, und schmilzt erst wieder beim längeren Erhitzen mit einem schwachen Ge-

räusch unter Entwicklung von schwefliger Säure, indem er sich nach und nach vollständig verflüchtigt. In dem bei + 115° C. im Luftbad getrockneten Salz wurden Quecksilber und Schwefelsäure wie bei der vorhergehenden Verbindung bestimmt und folgende Resultate erhalten.

1) 0,7162 Substanz gaben 0,7088 Schwefelquecksilber, entsprechend 0,6110 oder 85,3113 p. C. Quecksilber. Das Filtrat von dem Schwefelquecksilber gab 0,1376 schwefelsauren Baryt, entsprechend 0,0472 oder 6,5903 p. C. Schwefelsäure.

2) 0,8546 Substanz gaben 0,8440 Schwefelquecksilber, entsprechend 0,7275 oder 85,1275 p. C. Quecksilber. Das Filtrat von dem Schwefelquecksilber gab 0,1599 schwefelsauren Baryt, entsprechend 0,0549 oder 6,4241 p. C. Schwefelsäure.

Die Verbindung besteht daher aus:

Quecksilber	85,3113	85,1275
Schwefelsäure	6,5903	6,4241

Diesen Werthen entspricht die Formel

Denn:

			Berechnet.	Gefunden. Mittel.
Quecksilber	= 5 Aeq.	500	85,0340	85,2194
Schwefelsäure	= 1 Aeq.	40	6,8027	6,5072
Stickstoff	= 1 Aeq.	14	2,3807	
Wasserstoff	= 2 Aeq.	2	0,3401	
Sauerstoff	= 4 Aeq.	32	5,4425	
		588	100,0000	

Bei der Zersetzung der ursprünglichen neutralen Doppelverbindung durch Kali ohne Anwendung von Wärme, werden fünf Atome derselben durch acht Atome Kali zerlegt, wodurch zwei Atome der basischen Verbindung gefällt werden, neben der Bildung von acht Atomen schwefelsaurem Kali und acht Atomen Ammoniak. Diese Zersetzung erfolgt nach folgendem Schema:

Nach dieser Formel kann man die Zersetzung dieses Salzes bei höherer Temperatur auf folgende Weise erklären :

Da sich aber salpetrige Säure und Ammoniak in der Wärme sogleich in zwei Atome Stickstoff und drei Atome Wasser zerlegen, so konnte natürlich das Ammoniak nicht nachgewiesen werden, wesshalb die bessere Formel dieser Zersetzung folgende ist:

Dieses basische Salz entsteht also durch Einwirkung von verdünnter Kalilauge auf die ursprüngliche Doppelverbindung bei gewöhnlicher Temperatur. Dieselbe Verbindung könnte nun auch erhalten werden bei dem Kochen des Ammoniak-Turbiths mit verdünnter Kalilauge. Denn wie der Versuch bestätigt hat, verliert auch der Ammoniak-Turbith, welchen ich nach Kane durch Behandeln des neutralen schwefelsauren Quecksilberoxyds mit Ammoniakflüssigkeit darstellte, bei dem Kochen mit einer verdünnten Kalilauge unter Entwicklung von Ammoniak Schwefelsäure, welche in dem kalischen Filtrat nachgewiesen wurde. Gewöhnlich findet man angeführt, dass der Ammoniak-Turbith nicht vollständig durch Kali zerlegt werden könne. Versuche, die ich darüber anstellte, lassen keinen Zweifel, dass beim anhaltenden Kochen mit concentrirter Kalilauge eine totale Zerlegung ganz in derselben Weise wie bei den eben angeführten basischen Verbindungen hervorgebracht wird, so dass auch hier unter Ammoniakentwicklung zuletzt nur reines Quecksilberoxyd zurückbleibt.

Die Zusammensetzung dieser Verbindung würde nach den verschiedenen Betrachtungsweisen durch folgende Formeln ausgedrückt sein:

Nach der Annahme von
Amidquecksilber.

Nach der Annahme von
Mercuramin.

Nach der Annahme von
Stickstoffquecksilber.

Das bekannte eigenthümliche Verhalten der Quecksilberverbindungen und die nähere Verwandtschaft derselben zu Chlor, welches aus deren Salzen die Schwefelsäure auszutreiben vermag, liess vermuthen, dass auch auf diese Weise aus der schwefelsauren basischen Verbindung die entsprechende Chlorverbindung zu erhalten sei. Zu dem Ende wurde sowohl die basische schwefelsaure als auch die ursprüngliche Doppelverbindung durch Kochen in Chlorwasserstoffsäure gelöst, und durch weiteres Behandeln dieser Lösung mit verdünnter Kalilauge ein weisser Niederschlag einer basischen Chlorverbindung erhalten, wie folgende angestellten Versuche zeigen.

Die ursprüngliche Doppelverbindung löst sich sehr leicht in verdünnter Chlorwasserstoffsäure auf, wird nun eine solche Auflösung mit verdünnter Kalilauge kalt behandelt, so entsteht unter Ammoniakentwicklung ein weisser Niederschlag, wobei jedoch zu beobachten ist, dass man die salzsaure Lösung langsam in die verdünnte Kalilauge giesst, und dass solche stets im Ueberschuss vorhanden ist.

Wird nun die durch Kali gefällte basische schwefelsaure Verbindung mit drei Atomen Quecksilberoxyd durch Kochen in Chlorwasserstoffsäure gelöst und diese mit Wasser verdünnte Lösung bei gewöhnlicher Temperatur in eine verdünnte Kalilauge gegossen, so dass letztere im Ueberschuss bleibt, so entsteht ebenfalls ein weisser Niederschlag ohne Entwicklung von Ammoniak, welcher bis zur vollständigen Entfernung der Schwefelsäure mit warmem Wasser ausgewaschen wurde. Beide Niederschläge sind identisch wie später die Analysen zeigen werden. Diese weisse, schwere, erdige, dem weissen Präcipitat sehr ähnliche Verbindung, wird bei dem Trocknen bei $+115^\circ \text{C}$. im Luftbad gelb, ohne an Gewicht zu verlieren. Sie löst

sich in Chlorwasserstoffsäure sehr leicht auf, schwerer dagegen selbst in sehr verdünnter Schwefelsäure und Salpetersäure und ist unlöslich in concentrirter Schwefelsäure. Durch Kochen mit einer Auflösung von schwefelsaurem Ammoniumoxyd wird dieser Körper ohne Entwicklung von Ammoniak gelöst, ebenso löst er sich auch bei dem Kochen mit einer Chlorammoniumlösung, wobei aber eine reichliche Ammoniakentwicklung stattfindet. Verdünnte Kalilauge wirkt nur wenig auf diese Verbindung ein, entzieht ihr aber immer durch längeres Kochen geringe Antheile Chlor, während zugleich eine Spur Ammoniak frei wird, dabei wird sie aber gelb und erhält eine körnige Beschaffenheit. Dagegen bewirkt concentrirte Kalilauge auch hier, ebenso wie bei den vorigen basischen Verbindungen allmählich eine totale Zersetzung mit Zurücklassung von reinem Quecksilberoxyd. Schwefelwasserstoff zerlegt die Verbindung vollständig in Schwefelquecksilber und Chlorammonium.

Wird das getrocknete Pulver dieser Verbindung in einer Glasröhre anfangs schwach erhitzt, so wird es gelb und später braun, wobei die einzelnen Pulvertheilchen in eine hüpfende Bewegung gerathen. Diese Erscheinung hört bei zunehmender Temperatur auf, indem das Pulver fast dunkelbraun wird, während zugleich Wasser entweicht. Durch fortgesetztes Erhitzen sublimirt es ohne zu schmelzen unter Entwicklung von salpetriger Säure, wobei zugleich die Wandungen der Glasröhre mit einem Sublimat von Calomel und einem glänzenden Spiegel von metallischem Quecksilber überzogen werden.

Bei den Analysen der nach beiden Methoden dargestellten Verbindung wurde folgendermaassen verfahren. Um zu gleicher Zeit das Chlor aus dem Filtrat des Schwefelwasserstoffniederschlags bestimmen zu können, wurde die Substanz in Wasser vertheilt und direct Schwefelwasserstoffgas eingeleitet, wobei sofort eine vollständige Zerlegung stattfand. Das Filtrat von dem Schwefelquecksilber wurde nun zur Zerstörung des Schwefelwasserstoffs mit schwefelsaurem Eisenoxyd versetzt, und nach vier und zwanzigstündigem Stehen, der abgeschiedene Schwefel ab-

filtrirt. Dieses Filtrat diente mir zur Bestimmung des Chlors mittelst salpetersaurem Silberoxyd, während ein anderes Filtrat von dem Schwefelquecksilber zur Gewinnung von Chlorammonium direct in dem Wasserbade eingedampft wurde. Es lieferten die Analysen folgende Resultate:

Analysen des Salzes, welches aus der chlorwasserstoffsäuren Auflösung der Doppelverbindung durch Fällern mit verdünnter Kalilauge erhalten wurde.

1) 0,7980 Substanz gaben 0,8040 Schwefelquecksilber, entsprechend 0,6931 oder 86,8547 p. C. Quecksilber. Das Filtrat von dem Schwefelquecksilber hinterliess bei dem Eindampfen 0,0770 Chlorammonium, entsprechend 0,0202 oder 2,5313 p. C. Stickstoff oder 6,4035 p. C. Chlor.

2) 0,4130 Substanz gaben 0,4166 Schwefelquecksilber entsprechend 0,3591 oder 86,9491 p. C. Quecksilber. Das Filtrat gab 0,1102 Chlorsilber, entsprechend 0,0273 oder 6,6101 p. C. Chlor.

Analysen des Salzes, welches aus der chlorwasserstoffsäuren Auflösung der basischen schwefelsäuren Verbindung mit 3 Atomen Quecksilberoxyd durch Fällern mit verdünnter Kalilauge erhalten wurde.

3) 0,7160 Substanz gaben 0,7164 Schwefelquecksilber, entsprechend 0,6175 oder 86,2430 p. C. Quecksilber. Die vom Schwefelquecksilber abfiltrirte Flüssigkeit hinterliess 0,0698 Chlorammonium, entsprechend 0,0182 oder 2,5419 p. C. Stickstoff und 0,0463 oder 6,4664 p. C. Chlor.

4) 0,6576 Substanz gaben 0,6606 Schwefelquecksilber, entsprechend 0,5694 oder 86,6007 p. C. Quecksilber. Das Filtrat gab 0,1770 Chlorsilber, entsprechend 0,0437 oder 6,6453 Chlor.

Die Verbindung besteht daher aus:

	I.	II.	III.	IV.
Quecksilber	86,8547	86,9491	86,2430	86,6007
Chlor	6,4035	6,6101	7,4664	6,6453
Stickstoff	2,5313	—	2,5419	—

und hieraus ergibt sich die Formel:

Denn:

			Berechnet.	Gefunden.
Quecksilber	5 Aeq. = 500		86,8809	Mittel. 86,6618
Chlor	1 „ = 35,5		6,1685	6,5314
Stickstoff	1 „ = 14		2,4326	2,5366
Wasserstoff	2 „ = 2		0,3475	0,3569
Sauerstoff	3 „ = 24		4,1705	3,9133
	575,5		100,0000	100,0000

Die Einwirkung des Kalis auf die in Chlorwasserstoffsäure gelöste neutrale schwefelsaure Doppelverbindung ist daher bei der grossen Verwandtschaft des Chlors zu dem Quecksilber leicht zu erklären. Aus dem schwefelsauren Bimercurammoniumoxyd wird die Schwefelsäure durch Chlor ausgetrieben, unter Bildung von Wasser, Schwefelsäure und Bimercurammoniumchlorür (weisser Präcipitat), welches noch durch das schwefelsaure Ammoniumoxyd in Lösung erhalten wird. Diese Zersetzung lässt sich durch folgendes Schema erläutern

Die Zersetzung dieser Auflösung des weissen Präcipitats in schwefelsaurem Ammoniumoxyd durch Kali ist nun in der Art zu erklären, dass 5 Atome weisser Präcipität und 5 Atome schwefelsaures Ammoniumoxyd durch 8 Atome Kali zerlegt werden, in 2 Atome der basischen Chlorverbindung, 8 Atome Ammoniak, 3 Atome Chlorkalium, 5 Atome schwefelsaures Kali und 2 Atome Wasser. Diese Bildungsweise kann durch folgendes Schema ausgedrückt werden.

Einfacher ist die Bildung dieser Verbindung aus dem ihr entsprechenden basischen schwefelsauren Salz, welches in Chlorwasserstoffsäure gelöst und mit Kali behandelt direct die entsprechende Chlorverbindung liefert und zwar nach dem Schema:

Die Zersetzung dieses basischen Salzes bei höherer Temperatur kann ebenfalls durch folgende Formel ausgedrückt werden:

Es lässt sich nun die Formel für diese Verbindung ganz in derselben Weise wie bei dem vorhergehenden schwefelsauren Salz angegeben wurde, auf die Formeln nach den verschiedenen Betrachtungsweisen über diese Verbindungen übertragen.

Die Eigenschaft dieses Salzes, mit Chlorammoniumlösung gekocht unter Ammoniakentwicklung aufgelöst zu werden, liess vermuthen, dass auf diese Weise die der schwefelsauren Doppelverbindung entsprechende Chlorverbindung erhalten werden könne, was denn auch durch folgende damit angestellten Versuche bestätigt wurde. Wird nämlich dieses Salz in eine siedend heisse nicht zu concentrirte Chlorammoniumlösung nach und nach eingetragen, so löst es sich vollständig darin auf, und zwar unter Entwicklung von Ammoniak, setzt man aber mehr hinzu, als aufgelöst werden kann, so scheidet sich eine weisse basische Verbindung aus, gerade wie bei der Bereitung des ursprünglichen Doppelsalzes.

Bei dem Auflösen dieser Verbindung in Chlorammonium entsteht eine Doppelverbindung von Bimercurammoniumchlorür mit Chlorammonium neben der Bildung von Quecksilberchlorid, wodurch zugleich die Ammoniakentwicklung ihre Erklärung findet. Zwar bin ich noch gegenwärtig mit der Reindarstellung dieser Doppelverbindung nach dieser Methode beschäftigt, indem es mir bis jetzt noch nicht gelungen ist auf diese Weise eine vollkommene Trennung herbeizuführen und das Doppelsalz chemisch rein darzustellen. Allein es ist, wie der Versuch und die Formel zeigt, und wie auch die mit der erhaltenen Salz-

lauge angestellten Versuche beweisen, keinem Zweifel unterworfen, dass sich diese Doppelverbindung wirklich gebildet habe.

Bei dieser Zersetzung wirken also die drei Atome Quecksilberoxyd des basischen Salzes zerlegend auf einen Theil des Chlorammoniums unter Entwicklung von Ammoniak und der Bildung von Quecksilberchlorid, während dagegen das Chlor fest mit der Basis verbunden bleibt und diese mit einem noch unzersetzten Antheil Chlorammonium die Doppelverbindung eingeht. Auch entsteht dieselbe Doppelverbindung bei dem Auflösen des weissen Präcipitats in einer Chlorammoniumlösung. Zu diesem Zweck muss man einen Präcipitat anwenden, welcher nur sehr wenig ausgewaschen wurde und mithin vollkommen frei von Quecksilberoxyd ist. Wird derselbe in diesem reinen Zustande mit einer Chlorammoniumlösung gekocht, so löst er sich ohne Ammoniakentwicklung und ohne Bildung von Quecksilberchlorid vollständig auf, und aus der gesättigten Lösung krystallisirt die reine Doppelverbindung.

Dieselbe verhält sich zu verdünnter Kalilauge in derselben Weise, wie die schon erwähnte Auflösung des weissen Präcipitats in schwefelsaurem Ammoniumoxyd, indem auch hierbei wieder durch verdünnte Kalilauge ein weisser Niederschlag gebildet wird, welcher aus der basischen Chlorverbindung mit 3 Atomen Quecksilberoxyd besteht.

Ogleich ich nun zwar gegenwärtig wegen Mangel an Zeit noch nicht im Stande bin, genaue Analysen von diesen eben besprochenen Verbindungen mitzutheilen, so kann ich aber dennoch nach den Versuchen, welche ich mit diesen von mir dargestellten Salzen unternommen habe, mit Gewissheit die Existenz derselben annehmen.

Es ergibt sich nun aus dem Vorhergehenden, dass das Bimercurammoniumchlorür (weisser Präcipitat), je nachdem es in Lösung oder festem Zustande sich befindet, durch Kali in zwei verschiedene Verbindungen zerlegt werden kann, von denen die eine aus seinen Auflösungen in Ammoniaksalzen durch Kali als ein weisser Körper gefällt wird, welcher aus einer basischen Chlorverbindung

mit drei Atomen Quecksilberoxyd besteht; während die andere erhalten wird, wenn man den weissen Präcipitat direct mit Kali behandelt, wodurch derselbe in ein gelblich-weisses Pulver zerlegt wird, welches aus einer basischen Chlorverbindung mit nur 2 Atomen Quecksilberoxyd besteht. Hier haben wir also ein ganz ähnliches Verhältniss wie bei den oben erwähnten basischen schwefelsauren Bimercurammoniumoxydsalzen, wo wir gleichfalls das schwefelsaure Bimercurammoniumoxydsalz in Verbindung mit 2 oder 3 Atomen Quecksilberoxyd, je nachdem man die Lösung mit Wasser oder Kali behandelte, niedergeschlagen erhielten. Dieses letztere gelblich-weiße Pulver hat Kane auf diese Weise oder auch durch Behandeln des weissen Präcipitats dargestellt, und betrachtete diesen Körper als Quecksilberoxyamichlorid, welches der Formel entspricht $= \text{HgNH}_2 + \text{HgCl} + 2\text{HgO}$. Millon dagegen schreibt die Formel für diesen Körper: $2\text{HgO}, \text{HgCl}, \text{HgNH}_2$, welche später als Mercuraminchlorür angesehen und in folgende Formel umgeändert wurde: $\text{N}_{\text{Hg}_2}^{\text{H}_2} \text{Cl} + 2\text{HgO}$.

Dieselbe lässt sich nach Rammelsberg auch betrachten als: $\text{Hg}_3\text{N} + \text{HgCl} + 2\text{HO}$. Wie die Darstellungsweise dieser basischen Chlorverbindungen gezeigt hat, kann derselbe gelblich-weiße Körper auch aus dem Ammoniak-Turbith erhalten werden, wenn man denselben in Chlorwasserstoffsäure löst und aus dieser Lösung die ihm entsprechende Chlorverbindung mit Kali fällt.

Wenn man nun den weissen Präcipitat als Ausgangspunkt dieser Chlorverbindungen betrachtet, wonach derselbe die Chlorverbindung des Bimercurammoniums darstellt, also Bimercurammoniumchlorür $\text{N}_{\text{Hg}_2}^{\text{H}_2} \text{Cl}$ ist, so leuchtet sofort ein, dass die aus demselben durch Kali oder Wasser erhaltenen Körper die basischen Zersetzungsproducte desselben sein müssen.

Kane erwähnt nun in seiner Abhandlung vom weissen Präcipitat: „Wird derselbe mit Kali, Natron, Kalk oder Baryt gemischt, so wird die Masse gelblich und Ammoniak entwickelt sich, doch ist die Zersetzung und bei jedem

Ueberschuss von Alkali die Austreibung des Ammoniaks niemals vollständig *).

Diese Eigenschaft des weissen Präcipitats findet man in jeder Abhandlung über denselben, so wie auch über den Ammoniak-Turbith übertragen, und ist desshalb anzunehmen, dass die Einwirkung des Kalis auf diese Amidverbindungen theils nicht in dem nöthigen concentrirten Zustande, theils nicht lange genug stattgefunden hat. Es war desshalb von besonderem Interesse eine noch mehr basische Verbindung durch Kochen jener Verbindungen mit Kali darzustellen, um damit den deutlichsten Beweis liefern zu können, dass die Zersetzung jener Amidverbindungen durch Kali an keine Grenze gebunden ist, und solche so lange fortschreitet als noch durch Kali zersetzbarer Körper wie hier das Amid oder Ammoniak entgegen ist.

Die Farbenveränderung, welche diese basischen Verbindungen durch Kochen mit concentrirter Kalilauge erleiden, veranlasste mich daher auch, die bei der vorhergehenden Chlorverbindung eingetretene Erscheinung genauer zu beobachten, und die gelbe Verbindung, welche bei fortgesetztem Kochen mit Kali ziemlich lange eine constante Farbe beibehielt zu untersuchen.

Zu diesem Zweck nahm ich wieder die ursprüngliche schwefelsaure Doppelverbindung, löste sie in Chlorwasserstoffsäure auf und fällte mit Kali das drei Atome Quecksilberoxyd enthaltende basische Chlorsalz. Die schwefelsaures Kali enthaltende kalische Lauge wurde abgegossen und der Niederschlag mit einer neuen Menge Kali und wenigem Wasser so lange gekocht bis die anfangs weisse Verbindung die betreffende gelbe Farbe erreicht hatte, worauf ich das Kochen unterbrach und den gelben Körper durch Auswaschen mit kochendem Wasser reinigte.

Dieser gelbe etwas körnige Körper besitzt dieselben Eigenschaften der vorher beschriebenen Verbindung und liefert auch bei höherer Temperatur in einer Glasröhre erhitzt unter denselben Erscheinungen ähnliche Zersetzungs-

---

*) Dies. Journ. VIII, 219.

producte als: Calomel, Wasser, Quecksilber, Stickstoff und salpetrige Säure.

Bei der Analyse dieses Salzes erhielt ich folgendes Resultat:

0,6126 Substanz gaben 0,6240 Schwefelquecksilber, entsprechend 0,5379 oder 87,8060 Quecksilber. Die Flüssig- von dem Schwefelquecksilber, welche vorher mit schwefel- saurem Eisenoxyd versetzt und von dem abgeschiedenen Schwefel abfiltrirt wurde, gab 0,1282 Chlorsilber, ent- sprechend 0,0317 oder 5,1746 p. C. Chlor. Also:

Quecksilber 87,8060
Chlor 5,1746

woraus folgende Formel hervorgeht:

welche in 100 Theilen giebt:

		Berechnet.	Gefunden.
Quecksilber	= 6 Aeq. = 600	87,7834	87,8060
Chlor	= 1 „ = 35,5	5,2084	5,1746
Stickstoff	= 1 „ = 14	2,0482	—
Wasserstoff	= 2 „ = 2	0,2926	—
Sauerstoff	= 4 „ = 32	4,6814	—
	683,5	100,0000	—

Auch nach dieser Formel lässt sich die Zersetzung bei höherer Temperatur durch folgendes Schema erklären:

Durch fortgesetztes Tage langes Kochen mit immer neuen Mengen Kali wurden der Verbindung zuletzt sämt- liche Antheile Chlor und Stickstoff entzogen, und zurück blieb reines Quecksilberoxyd, wovon ich mich durch Ver- suche überzeugt habe.

Nebenbei will ich bemerken, dass die von Hirzel analysirte basische Verbindung, die man erhält, wenn man Quecksilberoxyd mit dreibasisch phosphorsaurem Ammoniak anhaltend kocht, eine ähnliche Zusammen- setzung zeigt. Nach der Annahme von Mercuramin erhielt dieses Salz folgende Formel: $(\text{N}_{\text{Hg}_2}^{\text{H}_2} \text{O} \frac{2\text{HgO}}{2\text{HgO}}) \text{PO}_5$. Be-

trachtet man dasselbe dagegen als eine Verbindung des phosphorsauren Bimercurammoniumoxyds, so fällt das auffallende jener Formel weg, und die Verbindung erhält dann mit obigem Salz eine analoge Zusammensetzung mit der Formel $N_{Hg_2}^{H_2}O \cdot PO_5 + 4HgO$.

Aus diesen Untersuchungen geht nun hervor, dass folgende Salze, welche Bimercurammoniumoxyd enthalten, existiren:

(Das Muttersalz für die folgenden Verbindungen.)

Ferner folgende basischen Salze, die Bimercurammoniumchlorür enthalten:

(Das Muttersalz der folgenden Verbindungen.)

(Das Muttersalz der folgenden Verbindungen.)

Indem ich nun hiermit meine Untersuchungen über diesen Gegenstand beschliesse, will ich mir noch erlauben,

auf die erhaltenen Resultate gestützt, Einiges gegen die in der Einleitung kurz erwähnten theoretischen Ansichten über diese Verbindungen zu erwähnen.

Die Untersuchungen Hofmann's über die Ammoniakbasen haben also bestätigt, dass der Wasserstoff des Ammoniums oder Ammoniumoxyds auch durch Quecksilber substituirt werden könne; er nannte die je nach der Zahl der vertretenen Wasserstoffatome entstandene neue Basis entweder Mercurammonium oder Bimercurammonium u. s. w. Diesen Ammoniumquecksilberbasen entsprechend erkannte man in dem Mercuramin und in dessen sogenannten Salzen eine Ammoniumoxydbasis in Verbindung mit 2 Atomen Quecksilberoxyd, welche nach Millon, wie schon in der Einleitung erwähnt, die Eigenschaften einer starken Basis besitzen sollte, die hauptsächlich darin beständen, dass das Quecksilberoxyd-Ammoniak oder Mercuramin Kohlensäure aus der Luft anziehe, aus den Ammoniaksalzen das Ammoniak frei mache und aus seinen Salzen durch Kali ohne Säure gefällt würde*).

Diejenigen Verbindungen nun, welche man als Salze dieses Mercuramins betrachtete, haben allerdings zufälliger Weise eine analoge Zusammensetzung mit dem sogenannten Mercuramin, während es sich aber aus dem genaueren Studium der Eigenschaften dieser Verbindungen sofort ergibt, dass man nicht das Recht hat, dieselben als Salze des Mercuramins zu betrachten. Denn aus diesen sogenannten Mercuraminsalzen, welche ganz in ähnlicher Weise gewonnen wurden, wie die oben beschriebenen Verbindungen, und auch dieselbe oder ähnliche Zusammensetzung besitzen, kann nicht, wie Millon angiebt, die complexe Basis (das Mercuramin) ohne Säure gefällt werden, indem, wie ich gezeigt habe, aus den Auflösungen dieser basischen Salze durch Kali stets wieder das entsprechende Salz erhalten wird.

Auch haben alle diese basischen Verbindungen die Eigenschaft mit Chlorammonium gekocht, sich unter Ammoniakentwicklung zu zersetzen, während hingegen

---

*) Dies. Journ. XL, 223.

schwefelsaures Ammoniak auflösend ohne Freiwerden von Ammoniak auf diese Salze wirkt.

Nach diesen Eigenschaften dieser Verbindungen ist es klar und einleuchtend, dass dieselben keine Salze des Mercuramins sein können, sondern nichts anderes sind, als basische Zersetzungsprodukte einer neutralen Verbindung.

Was nun das eigentliche Quecksilberoxyd-Ammoniak (Mercuramin) betrifft, so muss es späteren Untersuchungen vorbehalten bleiben, das Nähere darüber festzustellen, da dasselbe allerdings durch seine Fähigkeit Kohlensäure aus der Luft anzuziehen, den Charakter einer starken Basis zu besitzen scheint.

Allein es ist bis jetzt nur die Verbindung mit Kohlensäure direct aus demselben dargestellt worden, die aber mit den eben erwähnten basischen Salzen ganz analoge Zusammensetzung zeigt und desshalb ebenfalls als ein basisches Salz betrachtet werden könnte. Es ist daher möglich, dass die Fähigkeit des Quecksilberoxyd-Ammoniaks (Mercuramin) Kohlensäure aus der Luft anzuziehen, nur auf der grossen Neigung des Quecksilberoxyds zu dem kohlensauren Ammoniak beruht, indem das Quecksilberoxyd mit der grössten Begierde von dem kohlensauren Ammoniak aufgelöst wird. Auch kann man wohl mit einiger Gewissheit annehmen, dass, wenn man das Quecksilberoxyd auf das kohlensaure Ammoniak in derselben Weise und mit der Vorsicht, wie ich bei der Darstellung der Doppelverbindung des schwefelsauren Bimercurammoniumoxyds mit schwefelsaurem Ammoniak angeführt habe, einwirken lässt, eine analoge Doppelverbindung erhalten würde, indem ja auch hier wie bei dem schwefelsauren Ammoniak keine Ammoniakentwicklung stattfindet. So wie die von mir dargestellten basischen Salze Zersetzungsproducte einer neutralen Doppelverbindung sind, ebenso würden demnach auch die übrigen basischen Quecksilberammoniaksalze, welche unter dem Namen Mercuraminverbindungen bekannt sind, durch Behandlung mit dem entsprechenden Ammoniaksalz in ähnliche Doppelverbindungen übergeführt werden können, dass aber diese

basischen Salze die Fähigkeit haben sollen mit Ammoniaksalzen Doppelverbindungen einzugehen, ohne dabei den Mercuramin-Typus zu verlieren, muss als irrthümlich betrachtet werden, da ja, wie aus dieser Abhandlung hervorgeht, diese sämtlichen basischen Verbindungen theils mit, theils ohne Ammoniakentwicklung auf die Ammoniaksalze zerlegend einwirken. Die von Mitscherlich dargestellte krystallisirte Verbindung, welche er als eine Doppelverbindung des salpetersauren Mercuramins mit salpetersaurem Ammoniak betrachtet, nach der Formel

ist demnach nichts anderes als salpetersaures Bimercurammoniumoxyd mit Wasser, wie folgende Formel zeigt:

Die Eigenschaft der basischen Quecksilberammoniakverbindungen mit den Ammoniaksalzen entweder mit oder ohne Ammoniakentwicklung Verbindungen einzugehen, beweist, dass hier eine Zersetzung eigenthümlicher Art stattfindet, die in vorliegender Abhandlung ihre einfache Erklärung findet.

Denn wenn man z. B. Chlorammonium auf diese basischen Verbindungen (sogenannte Mercuraminsalze) einwirken lässt, so wird Quecksilberchlorid gebildet, während zugleich aus dem Chlorammonium Ammoniak frei werden muss, dasselbe hat aber hier nicht die Fähigkeit, wie auch die Versuche gezeigt haben, aus der Lösung ein Quecksilbersalz zu fällen; während, wenn man schwefelsaures Ammoniumoxyd anwendet, die in dieser Abhandlung beschriebene Doppelverbindung ohne Ammoniak gebildet werden muss.

Es geht demnach als Hauptresultat aus dieser Abhandlung hervor, dass die Mercuraminsalze Zersetzungsprodukte einer neutralen quecksilberhaltigen Verbindung sind.

Eine solche Verbindung haben wir nun in dem Doppelsalz des schwefelsauren Bimercurammoniumoxyds mit schwefelsaurem Ammoniak, in welchem das Bimercurammoniumoxyd die Basis bildet, welche die Fähigkeit hat, mit Metalloxyden, Säuren und Salzen Verbindungen einzugehen.

Es lässt sich nicht leugnen, dass diese Anschauungsweise die einfachste und ungezwungenste ist, auch lässt sich mit grosser Wahrscheinlichkeit annehmen, dass das sogenannte Mercuramin nicht als selbstständige Basis betrachtet werden kann, sondern dass es vielleicht nichts anderes ist, als Bimercurammoniumoxyd in Verbindung mit Quecksilberoxyd, und die sogenannten Salze des Mercuramins basische Verbindungen des Bimercurammoniums oder des Bimercurammoniumoxyds darstellen.

Was die Betrachtungsweise des Mercuramins und der Mercuraminsalze als Tetramercurammoniumoxyd betrifft, so lässt sich einfach die Unmöglichkeit dieser Annahme durch die Formel selbst beweisen. Denn da alle diese Salze die Eigenschaft haben, mit Salmiak zusammengebracht Ammoniak zu entwickeln, so könnte, wie folgende Formel zeigt, die Zersetzung auf diese Weise keine Erklärung finden.

Ein Blick auf diese Formel zeigt deutlich, dass eine Ammoniakentwicklung hier nicht möglich ist.

Indem ich hiermit diese Abhandlung beschliesse, sei es mir erlaubt, meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Zwenger, für seine gütige Anleitung meinen innigsten Dank abzustatten.