trübt. Sie wird filtrirt, mit einer Auflösung von schwefelsaurem Natron vermischt, erwärmt und der Niederschlag abgesondert. Dies Vermischen mit Glaubersalzauflösung, Erwärmen und Absondern des Niederschlages wird so lange fortgesetzt, als noch Niederschläge entstehen, die ausgesüsst und getrocknet den Mineralturpeth darstellen. 10 Theile Quecksilberoxyd liefern ungefähr 9 Th. Mineralturpeth.

8) Die Bestandtheile des basischen schwefelsauren Quecksilberoxyds oder Mineralturpeths sind:

	n. d. Analyse	n. Atomen	n. Rechnung
Quecksilberoxyd	86,284.	3 = 4097,465.	89,102
Schwefelsäure .	12,374.	1 = 501,165.	10,898
Verlust . .	1,842.		
	100,000.	4598,631.	100,000.

9) Die bei den verschiedenen Analysen des neutralen schwefelsauren Quecksilberoxydes stattgehabten immer ziemlich gleich gebliebenen Versuche lassen auf das Vorhandenseyn einer konstanten Menge Wasser in diesem Salze schliessen. Einen Wassergehalt in denselben haben auch schon Braacamp und Siqueira Oliva vermuthet.

Ueber die Wirkung des Ammoniaks auf Quecksilberchlorür und Quecksilberoxyd;

vom

Professor Dr. R. Kane.

Verfolg der Abhandlung aus B. XIV. 2 R. S. 104 des Archivs.

Wirkung von Ammoniakflüssigkeit auf Calomel.

Die Zersetzung, welche das Ammoniakwasser auf Quecksilberchlorür hervorbringt, hat, wie es scheint, noch keine besondere Aufmerksamkeit auf sich gezogen, da alle Schriftsteller, welche über diesen Gegenstand handeln, anführen,

dass Ammoniak, wie Kali und Natron, den Calomel zu schwarzem Oxyd zersetzen. Hennel giebt ausdrücklich an, dass das schwarze Pulver, welches durch Zersetzen des Calomels mit Ammoniaküberschuss entsteht, in 100 Theilen 96 Quecksilber und 4 Sauerstoff enthalte. Ich war daher sehr erstaunt, als ich fand, dass hiebei eine ganz andere Reaction statt findet, aus der eine Zusammensetzung von sehr merkwürdigen Eigenschaften hervorgeht.

Wenn man auf Calomel, sublimirten oder präcipitirten, Ammoniakwasser giesst, so wird die Masse unmittelbar schwarz, und durch lange anhaltendes Kochen scheint sich das Ansehn derselben nicht zu ändern. So lange das Pulver feucht ist, bleibt es schwarz, beim Trocknen aber wird es heller, und ganz trocken sieht es dunkelgrau aus. An der Luft und in mässiger Wärme wird es nicht verändert, und mehre Stunden bei 180° F. erhitzt, hatte es weder an Farbe noch an Gewicht verloren. Durch Befeuchten erhält es seine ursprüngliche schwarze Farbe wieder, und verliert sie wieder beim Trocknen. Durch Kochen mit Wasser scheint es in seiner Zusammensetzung nicht verändert zu werden. Beim Erhitzen im Kölbchen giebt es erst eine Spur Wasser, viel Stickstoffgas und Ammoniak, worauf Calomel und metallisches Quecksilber sublimiren, beim Zersetzen findet eine Art Aufbrausen statt.

A. 141,15 Gran präcipitirter Calomel wurden mit einem grossen Ueberschuss von Ammoniakwasser gekocht, und das Ganze auf ein Filter gegeben. Das erhaltene schwarze Pulver wog 141,92 Gran, also 95,79 von 100 Calomel.

Die abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit Salpetersäure gesäuert, und ein Ueberschuss von salpetersaurem Silber hinzugesetzt, es wurden 44,44 Gran Silberchlorid erhalten, von 100 Calomel mithin 30, gleich 7,401 Chlor. Der Calomel besteht in 100 aus Quecksilber 85,1173 Chlor 14,883.

Nach diesem Versuch haben wir für die Zusammensetzung des schwarzen Pulvers also:

Quecksilber	85,117	88,85
Chlor	7,482	7,76
fremde Materien . .	3,191	3,39
	<hr/> 95,790	<hr/> 100.

2) 153,36 Gran Calomel wurden mit Ammoniakwasser einige Minuten gekocht und filtrirt. Das trockne dunkelgraue Pulver wog 146,71 Gran, = 95,66 %. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit wurden 44,03 Gran Chlorsilber erhalten, = 28,71 %, die 7,08 Chlor anzeigen: Es wurden sonach erhalten:

Quecksilber	85,117	88,98
Chlor	7,803	8,15
fremde Materien . .	2,740	2,87
	<hr/> 95,660.	<hr/> 100.

Das Mittel aus diesen Versuchen giebt:

Quecksilber	88,91
Chlor	7,95
fremde Materien . .	3,14
	<hr/> 100.

B. Da nach der vorstehenden Methode die Bestimmung des Quecksilbers und Chlors etwas zu hoch ausfallen konnte, so wurde noch folgender Versuch unternommen, wobei der entgegengesetzte Fall eintreten musste.

101,37 Gran des schwarzen Pulvers wurden mit concentrirter Salzsäure gekocht, und der sauren Auflösung Zinnchlorür zugesetzt. Es trat bald eine Reduction des Quecksilbers ein, die gesammelten Metallkugeln wogen 59,39 Gran, auf 100 des Pulvers also 88,18.

C. 51,42 Gran des grauen Pulvers wurden in Königswasser aufgelöst, und ein Strom von Schwefelwasserstoff durchgeleitet. Obnerachtet des freien Chlors zeigte sich doch das Resultat durch mitgefüllten Schwefel verunreinigt. Das

Ganze wurde daher mit Salpetersäure gekocht, bis das Sulfuret zersetzt war, die vom Schwefel abfiltrirte Flüssigkeit zur Entfernung der freien Salpetersäure und des Chlors verdunstet, und darauf wieder mit Schwefelwasserstoff behandelt. Man erhielt ein reines schwarzes Sulfuret, welches 52,39 Gran wog; worin 45,10 Quecksilber enthalten sind, in 100 des grauen Pulvers also 87,90.

D. Zur Bestimmung des Ammoniaks wurden folgende Versuche angestellt: 66,43 Gran des Pulvers wurden mit einem Ueberschuss von Jodkalium gekocht, und das entwickelte Ammoniak in verdünnte Salzsäure geleitet. Durch Verdunsten der sauren Flüssigkeit erhielt man 6,96 Gran Salmiak. die 2,33 Gran Ammoniak enthalten, mithin auf 100 des Pulvers 3,36.

Durch Kali wird das Ammoniak auch frei aus dem grauen Pulver, die völlige Zersetzung zeigte sich aber so schwierig, dass diese Methode verlassen wurde. Ein anderes Verfahren bestand darin, dass man wiederholt concentr. Salzsäure über das Pulver abdestillirte, um es in metallisches Quecksilber, Aetzsublimat und Salmiak umzuwandeln, und so ein quantitatives Resultat zu erhalten, aber auch diese Methode ergab sich so unvollkommen, dass man keinen Gebrauch davon machen konnte.

Nach dem Mittel der vorstehenden Analysen besteht also das graue Pulver aus:

Quecksilber	.	.	.	88,33
Chlor	.	.	.	7,95
Ammoniak	.	.	.	3,36
Verlust	.	.	.	0,36
				<hr/> 100.

Es ist klar, dass wir hier einen Körper haben, der genau dem weissen Präcipitat correspondirt, das Quecksilber.

Arch. d. Pharm. II. Reihe. XIV. Bds. 2. Hft. 9

aber in der Proto-Verbindung enthält. Das Ammoniakwasser entzieht dem Calomel die Hälfte des Chlors, welches durch eine correspondirende Menge Ammoniak in irgend einer Verbindungsform ersetzt wird. Wir können also darüber zwei, dem weissen Präcipitate correspondirende, Formeln construiren; nach der ersten ist die Hälfte des Quecksilbers als Oxydul vorhanden, und mit 1 Atom Ammoniak verbunden, nach der zweiten ist die Hälfte des Quecksilbers direct mit Amidogen verbunden.

Die erste Theorie giebt nach der Formel $(\text{Ch} + \text{Hg}) + (\text{Hg} + \text{NH}_3)$:

Quecksilber	87,00
Chlor	7,59
Sauerstoff	1,73
Ammoniak	3,68
	<hr/>
	100.

Hiernach müssen 100 Calomel 97,84 Produkt geben.

Nach der zweiten Theorie giebt die Formel $(\text{Ch} + \text{Hg}) + (\text{Hg} + \text{NH}_2)$:

Quecksilber	88,72
Chlor	7,74
Amidogen	3,54
	<hr/>
	100.

Hiernach entstehen von 100 Calomel 95,95 Produkt, welches fast genau die beim Versuch erhaltene Menge ist.

Wir finden also auch hier einen fast vollgültigen Beweis zu Gunsten der Existenz von Amidogen in Verbindung; ich werde indessen die Ausdrucksweisen beider Methoden beibehalten, bis die Untersuchung der Verbindungen anderer Metalle der einen oder andern den Vorzug giebt.

Ueber die Wirkung des Ammoniaks auf Quecksilberoxyd.

Die genaue Untersuchung der Wirkung des Ammoniaks auf Quecksilberoxyd ist von grosser Wichtigkeit, da die

daraus hervorgehende Verbindung, das Ammoniuret des Quecksilbers, einer sehr merkwürdigen Körperklasse angehört, nämlich den fulminirenden Verbindungen, welche Ammoniak enthalten. Die Versuche Guibourt's, welcher, so viel ich weiss, der einzige Chemiker ist, der Analysen darüber angestellt hat, giebt ein Verhältniss zwischen den Atomen von Ammoniak und Sauerstoff an, welches auf die Ammoniaktheorien einen grossen Einfluss haben müsste.

Es ist mir nicht gelungen, ein Quecksilberammoniuret darzustellen, welches ganz die von Fourcroy und Thénard angegebenen äussern Charaktere besässe. Sie geben an, dass wenn man das rothe Quecksilberoxyd mit Ammoniakflüssigkeit acht bis zehn Tage digeriren lasse, das Oxyd allmählig mit einem gelblich weissen Pulver bedeckt werde, welches sich nach und nach schön weiss färbe. Ich habe es aber nie rein weiss erhalten, sondern immer mit einem Stich ins Gelbe. Dieses und der Umstand, dass die Analyse stets ein gleiches Resultat gab, bestimmen mich es für rein zu halten.

Zur Darstellung des Ammoniurets schlug ich aus Aetzsublimat das Oxyd mit Kali nieder, und liess den wohlausgewaschenen Niederschlag in einer Flasche mehrere Tage mit Ammoniakwasser in Berührung. Die Farbe des Oxydes wurde heller, aber nie ganz weiss. Die Reaction wurde durch Kochen sehr beschleunigt, schon nach wenigen Minuten ist sie vollendet, das Resultat ist ganz dasselbe in beiden Fällen.

Durch Erhitzen entwickelt das Ammoniuret viel Ammoniak und Stickstoffgas, ein beträchtlicher Theil Wasser sammelt sich in der Röhre, der Rückstand wird dunkelroth, wie das Oxyd, nimmt aber nach Erkalten die weisslichte Farbe wieder an, und ist noch unverändertes Ammoniuret.

Die Reaction besteht augenscheinlich nicht in einer Trennung des Ammoniurets in Ammoniak und Peroxyd, sondern von Anfang bis zum Ende werden Wasser, Ammoniak, Stickstoff und metallisches Quecksilber entwickelt. Das Ammoniuret ist, wie viele andere Quecksilberverbindungen dunkelroth beim Erhitzen, erkaltet aber von einer weissen Farbe. Wirft man eine Quantität des Ammoniurets plötzlich auf glühende Kohlen, so explodirt es sehr schwach, und weit geringer als Knallgold, womit es seine Entdecker verglichen; in Salpetersäure und in Salzsäure löst es sich leicht auf.

A. 72,07 Gran des Ammoniurets wurden in Salzsäure aufgelöst, und die verdünnte Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoff zersetzt, wodurch 70,08 Gran Sulfuret, = 9,61 Schwefel, erhalten wurden.

Die davon abfiltrirten Flüssigkeiten gaben durch Verdunsten 9,21 Gran Salmiak, = 2,93 Ammoniak.

Nehmen wir das Quecksilber als Oxyd an, so erhalten wir:

Quecksilber . . .	60,47	83,90
Sauerstoff . . .	4,78	6,63
Ammoniak . . .	2,93	4,07
Wasser und Verlust .	3,89	5,40
	<u>72,07.</u>	<u>100.</u>

Bei einer zweiten auf dieselbe Art angestellten Analyse bekam man von 67,57 Ammoniuret 65,37 Schwefelquecksilber und 8,15 Salmiak. Dieses berechnet giebt auf 100:

Quecksilber	83,48
Sauerstoff	6,59
Ammoniak	3,86
Wasser und Verlust . . .	6,07
	<u>100.</u>

B. 52,22 Gran wurden in Salzsäure aufgelöst und durch Zinnchlorür zersetzt; es resultirten 43,71 Quecksilber, gleich 83,76 %.

C. Die Beständigkeit in der Menge des Quecksilbers und Ammoniaks in den vorstehenden Resultaten machte es wahrscheinlich, dass der Verlust nicht von einem Irrthum herrührte, sondern von Wasser. Es wurde folgender Versuch hierüber angestellt.

Ein Retörtchen, aus grünem Glase geblasen, mit einem langen Halse, der mit einer Kali enthaltenden Röhre verbunden war, enthielt eine bestimmte Menge Ammoniuret, welcher durch Rothhitze zersetzt wurde, die Gase liess man entweichen, das Quecksilber condensirte sich in dem Retortenhalse und das Wasser in der Kaliröhre. Das Resultat, obgleich nicht absolut genau, ist für den erforderlichen Punkt doch hinreichend. Es wurden erhalten von 12,38 Gran Ammoniuret:

Quecksilber	10,35	83,62
Wasser	0,67	5,39
Gase und Verlust	1,36	10,99
	<hr/>	
	12,38.	100.

Die Gase aber bestehen aus Sauerstoff und Ammoniak, erstere in der Menge, um das Quecksilber zu Oxyd zu machen, und wenn man das Uebrige für Ammoniak ohne Verlust nimmt, so haben wir:

Quecksilber	83,62
Sauerstoff	6,60
Ammoniak	4,39
Wasser	5,39
	<hr/>
	100.

Das Mittel aus den vorstehenden sämtlichen Resultaten ergibt:

Quecksilber	83,68
Sauerstoff	6,60
Ammoniak	4,10
Wasser	5,62
	<hr/>
	100.

Nach Abzug des Wassers:

Quecksilber	88,67
Sauerstoff	6,99
Ammoniak	4,34
	<hr/>
	100.

Guibourt betrachtet das Ammoniuuret als eine Verbindung von Quecksilberoxyd und Ammoniak in solchem Verhältniss, dass der Wasserstoff des Ammoniaks den Sauerstoff des Quecksilberoxydes in Wasser verwandeln könnte, die Formel ist also $(3 \text{ Hg} + 2 \text{ NH}_3)$ und in 100 sind die Bestandtheile:

Quecksilber	.	.	.	.	.	88,08
Sauerstoff	.	.	.	.	.	6,95
Ammoniak	.	.	.	.	.	4,97
						<hr/> 100.

Dieses stimmt mit meiner Analyse sehr überein. Guibourt hat zwar auf das Wasser keine Rücksicht genommen, doch ist es in einem constanten Verhältniss darin enthalten, nämlich:

$$\frac{2 \text{ Hg}}{3 \text{ H}} = \frac{405,6}{27} = \frac{83,68}{5,57} \text{ fast } \frac{83,68}{5,62}$$

Die Verbindung $(3 \text{ Hg} + 2 \text{ NH}_3 + 4 \text{ H})$ giebt:

Quecksilber	.	.	.	.	.	83,72
Sauerstoff	.	.	.	.	.	6,60
Ammoniak	.	.	.	.	.	4,72
Wasser	.	.	.	.	.	4,96
						<hr/> 100.

Wenn wir annehmen, dass der Stickstoff als Amidogen, und nicht als Ammoniak, in der Verbindung enthalten ist, so verändert sich obige Formel in

Wir haben dieses schon früher auseinandergesetzt bei dem gelben Pulver, welches durch Einwirkung von Wasser auf weissen Präcipitat gebildet wird. (*S. The Lond. and Edinb. philos. Magaz. and Journ. of Scienc. 3. Ser. T. XI. 504.*)