wünschte, dass sie auch für die Folge bei der Versammlung der deutschen Naturforscher und Aerzte beibehalten werde.

Dr. Rudolph Brandes,
als Sekretär der pharmaceutischen Section der vierzehnten
Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte.

Zweite Abtheilung.

Physik und Chemie.

Versuche über die Wirkung des Ammoniaks auf die Chloride und Oxyde des Queck- silbers;

von

Dr. Robert Kane,

Professor an der Königl. *Dublin Society* und der *Apothecaries Hall*,
Ehrenmitglied des Apotheker - Vereins im nördl. Teutschland, Mit-
glied der pharmaceutischen Gesellschaft zu Paris und der Gesell-
schaft für medicinische Chemie daselbst.

I. Abtheilung.

Ueber die Wirkung des Ammoniaks auf Quecksilber- chlorid.

Die Wirkung des Ammoniaks auf den ätzenden Sublimat ist so merkwürdig, dass sie schon früh die Aufmerksamkeit auf sich zog. Es sind deshalb viele Thatsachen darüber bekannt gemacht, aber die Verschiedenheit in den quantitativen Resultaten, welche die ausgezeichnetsten Chemiker darüber angeben, macht eine neue und genaue gründliche Untersuchung dieses Gegenstandes nothwendig, ehe man einen Schluss darüber ziehen kann.

Ammoniak kann man auf zwei verschiedene Weisen auf Quecksilberchlorid wirken lassen, indem man das Gas direkt über trocknes Chlorid leitet, oder indem man den ätzenden Sublimat mit einer Auflösung des Ammoniaks behandelt. Die Reaction des ersten Falls ist nur von Grouvelle und Rose *) untersucht worden, die des zweiten Falls bietet eine Menge von Studien dar, wie wenig Körper; die Abhandlungen von Fourcroy **), von Hennell ***), Guibourt ****), Soubeiran †) und Mitscherlich ††) beweisen das Interesse, welches die Chemiker an der Untersuchung der Natur dieser Körper nahmen; aber die absolute Verschiedenheit der Resultate und die zufällige unrichtige Interpretation einiger derselben beweisen die Existenz eines verborgenen Irrthums, und die Nothwendigkeit neuer Untersuchungen, solchen aufzuhellen.

Der *weisse Präcipitat*, welchen man durch Zusatz von Ammoniaklösung zu einer Lösung von ätzendem Sublimat erhält, ist die Substanz, mit welcher wir beginnen wollen, da die Kenntniss derselben die der übrigen sehr erleichtern wird.

§. 1.

Ueber den weissen Quecksilberniederschlag.

Es ist bekannt, dass durch Zusatz von Ammoniakwasser zu einer Auflösung von ätzendem Sublimat ein milchweisser Niederschlag entsteht, der in Wasser unlöslich ist, und dessen Eigenschaften ich hier kürzlich anführen will, da sie der Grundmancher der folgenden Versuche sind.

*) Poggend. Annal. XCI.

**) Journ. de l'Ecole polytechn. VI. 312.

***) Quarterly Journ. of Scienc. XVIII. 291.

****) Journ. de Pharmac. VI.

†) Journ. de Pharmac. XII. 24. Annales de Chim. XXXVI. 220.

††) Poggend. Annal. LXXXV. 410.

Dieser Niederschlag ist bei seinem Entstehen milchweiss, sehr voluminös, und setzt sich langsam ab. Wenn man sehr heisses Wasser bei seiner Zubereitung anwandte, oder häufig auswusch, so verliert er seine reine weisse Farbe, und erlangt eine gelbliche Färbung; wird er einige Minuten in der Flüssigkeit gekocht, so wird er völlig zersetzt, und es entsteht ein zeisiggelbes, sehr schweres körniges Pulver. Dieser weisse Präcipitat ist als solcher gänzlich unlöslich in Wasser. Eine zufällige scheinbare Auflösung rührt von Zersetzung her, indem das eine oder ander es einer Elemente neue Verbindungen eingingen. Beim Erhitzen in einer an einem Ende zugeschmolzenen Glasröhre wird er völlig zersetzt, noch unter Rothglühen; es entwickelt sich eine Mischung von Ammoniak und Stickstoff, etwas Wasser, und Calomel sublimirt, meist durch etwas Ammoniak geschwärzt, wovon er aber leicht befreit werden kann.

Der weisse Präcipitat löst sich leicht in Salpetersäure und Salzsäure; durch ein Alkali, als Kali oder Natron, oder durch Baryt oder Kalk wird Ammoniak daraus entwickelt, und die Masse wird gelblich, die Zersetzung ist aber nie vollständig. Wir werden uns nachher mit der Untersuchung dieses Produkts beschäftigen, indess bemerken, dass kein Alkali Ueberschuss den ganzen Ammoniakgehalt austreiben kann.

Wenn man dem weissen Präcipitat eine Auflösung von Kaliumjodid zusetzt, so scheidet sich ein rothes Pulver ab, und es wird viel Ammoniak entwickelt. Das Pulver ist Quecksilberjodid und die Flüssigkeit enthält freies Kali; alles Ammoniak wird frei. Auflösung von Schwefelbarium bringt eine ähnliche Reaction hervor, alles Ammoniak wird frei und das Quecksilber als Bisulfuret gefällt.

Um den weissen Präcipitat in einer für die Untersuchung nöthigen Reinheit zu erhalten, muss man einige Vor-

sicht beobachten, deren Vernachlässigung der Grund mancher Irrthümer in den Resultaten ist, verschiedene Chemiker haben verschiedene Produkte untersucht. Einer kalten Auflösung von Quecksilberchlorid setze man Ammoniaklösung in einem geringen Ueberschuss hinzu, gebe das Ganze auf ein Filter und lasse so viel als möglich die Flüssigkeit ablaufen, ehe man versucht, auszuwaschen. Alsdann kann man das Auswaschen mit so vielem destillirten Wasser vornehmen, als nöthig ist, um die ursprüngliche Flüssigkeit aus der Masse zu entfernen, einen Ueberschuss aber muss man vermeiden, da selbst durch kaltes Wasser einige Theile zersetzt werden und die milchweisse Farbe verloren geht.

Nachdem ich ein Produkt erhalten hatte, welches ich als rein betrachten konnte, ging ich zur Analyse desselben über. Ehe ich meine Versuche beschreibe, scheint es mir angemessen, die Angaben anderer Chemiker vorzuführen, woraus sich ergibt, in welche Dunkelheit dieser Gegenstand noch verhüllt ist. Wir wollen die Resultate angeben, entkleidet von den Theorien, zu welchen sie ihre Autoren führten und somit die Quantität Chlor, Ammoniak und Quecksilber, welche die Versuche ergaben.

100 Theile enthalten:

nach	Quecksilber	Chlor	Ammoniak
Fourcroy . .	74,10	13,20	6,03
Hennel . .	74,24	13,14	6,31
Mitscherlich .	76,37	13,82	7,10
Guibourt . .	73,31	13,31	4,45
Soubeiran . .	82,10	7,80	5,30.

Man sieht auf einen Blick, dass es unmöglich ist, aus diesem Chaos einen allgemeinen Ausdruck für die Zusammensetzung des weissen Präcipitats zu erhalten. Bei dem Versuch einen Grund zu finden, wodurch dieses aufgeklärt werden könnte, richtete ich mein Augenmerk auf den Erfolg der anzustellenden Zahl von Versuchen; denn wohl

wissend, dass die Unrichtigkeit einer jeden meiner Analyse noch grösser seyn möchte, als die der oben angeführten Chemiker, hoffte ich doch den Irrthum zu vermeiden, durch Mittel von resultirenden Zahlen, die durch verschiedene Methoden erhalten würden, wo dann schwerlich ein Irrthum durch alle hindurchgehen könnte. Ich werde deshalb die Resultate jeder verschiedenen Methode beschreiben.

A. Wenn eine Lösung von Aetzsublimat durch Ammoniak präcipitirt worden ist, so enthält die Flüssigkeit kein Quecksilber mehr, aber viel Chlor. Alles Quecksilber des Sublimats ist in den weissen Präcipitat eingegangen, ein Theil des Chlors ist ausgeschieden und bleibt in der Auflösung als Salmiak. Es ist ersichtlich, dass man hierauf eine Methode gründen kann, den Gehalt des Quecksilbers und Chlors im weissen Präcipitat zu bestimmen.

100 Gran Aetzsublimat wurden in kaltem Wasser aufgelöst, die Auflösung zersetzte man mit einem schwachen Ueberschuss von Ammoniak, gab den Niederschlag auf ein gewogenes Filter, und wusch mit kaltem Wasser aus, worauf er sorgfältig getrocknet und gewogen wurde, die Flüssigkeit und Auswaschungswässer wurden vermischt, mit Salpetersäure angesäuert und mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt. Das Chlorid wurde auf einem gewogenen Filter gesammelt und dessen Menge bestimmt. Auf diesem Wege wurden folgende Resultate erhalten:

Versuch	Chlorgehalt der Flüssigkeit				
1 . .	91,3	.	.	.	12,9
2 . .	92,4	.	.	.	13,3
3 . .	92,9	.	.	.	13,15
4 . .	95,4	.	.	.	12,7
5 . .	93,4	.	.	.	12,95
Mittel .	93,1	.	.	.	13,00.

100 Gran Sublimat enthalten aber:

Quecksilber	74,09
Chlor	25,91

Die Menge des Chlors in der Flüssigkeit ist sonach augenscheinlich die Hälfte der in dem Aetzsublimat vorhandenen, und es ergeben sich nach dieser Methode in 93,1 Gran weissen Präcipitat:

Quecksilber	74,09
Chlor	12,91

Oder in 100 Theilen:

Quecksilber	79,57
Chlor	13,87

B. Wenn der weisse Präcipitat erhitzt wird, so erhält man ausser gasförmigen Materien und Wasserdampf den ganzen Gehalt des Quecksilbers und Chlors als Calomel. Diese Thatsache, welche das Verhältniss in den Mengen des Quecksilbers und Chlors bestätigt, bot ein Mittel zur Bestimmung des Gehaltes an, das zunächst ausgeführt wurde. Eine mit einer Glaskugel versehene und tarirte Röhre wurde bis zur Hälfte der Kugel mit weissem Präcipitat gefüllt und dann gewogen; die Gewichtszunahme zeigte die Menge des angewandten Präcipitats an. Die Kugel wurde nun erhitzt und auch die Röhre so erwärmt, dass alles, was sich in dem Apparat condensiren konnte, verflüchtigt wurde, ohne aber eine Spur Calomel zu verlieren. Wenn letzter völlig sublimirt ist, sieht er meistens schwärzlich aus, wegen der Einwirkung von freiem Ammoniak; wenn man aber die Röhre erkalten, atmosphärische Luft Zutreten lässt und dann wieder den Calomel erhitzt, so wird er endlich ganz weiss. Der Apparat wurde dann wieder gewogen, der Verlust von dem ganzen Gewicht gab den Betrag der verflüchtigten Materie, und der Ueberschuss über die Tara des Apparats das Gewicht des Calomels, woraus die Quantitäten des Quecksilbers und Chlors sich berechnen liessen. Diese Methode gab folgende Resultate:

Versuch	angewandte Materie	Calomel	Calomel- Procente
1	20,42	18,95	92,80
2	19,42	18,07	92,53
3	12,14	11,28	92,91
4	14,71	13,79	93,63.

Diese sehr mit einander übereinstimmenden Resultate gehen uns im Mittel von 100 weissem Präcipitat 92,98 Calomel, die bestehen aus:

Quecksilber		79,14
Chlor		13,84.

C. Um einen Werth für das Quecksilber durch Reduction zu erhalten, wurde weisser Präcipitat in Salzsäure aufgelöst und durch eine Auflösung von Zinnprotochlorid gefällt. Das Quecksilber wurde in der Kälte getrocknet und es wurden aus 100 Gran weissen Präcipitat erhalten, in einem Versuch 77,3 und in einem zweiten 78,1 Quecksilber, im Mittel 77,7%.

D. 105,40 Gran weisser Präcipitat wurden in Salzsäure aufgelöst, die Flüssigkeit mit ihrem vierfachen Volum Wasser verdünnt und dann Schwefelwasserstoff hindurchgeleitet. Den Niederschlag sammelte man auf einem gewogenen Filter. Der Inhalt betrug 95,23 Quecksilberbisulphuret, bestehend aus:

Quecksilber		82,17
Schwefel		13,06.

Die abfiltrirten Flüssigkeiten und Abwaschungswasser wurden sorgfältig zur Trockne des Rückstandes verdunstet, und letzter gewogen. Man erhielt 23,59 Gran Salmiak, die enthalten:

Salzsäure		16,04
Ammoniak		7,55.

Von 100 weissem Präcipitat sind sonach erhalten:

Quecksilber		77,96
Ammoniak		7,15.

E. Für die Bestimmung des Ammoniakgehaltes des

weissen Präcipitats kann man Kali oder Kalk nicht anwenden, weil dann nur die Hälfte des Ammoniaks entwickelt wird. Als Zusatz zu der in D. befolgten Methode, welche vielleicht die beste ist, wurden noch folgende Wege versucht.

a) 100 Gran weisser Präcipitat wurden in eine Flasche gegeben und eine Lösung von Schwefelbarium darauf gegossen; die Flasche stand mit einem Cylinder in Verbindung, der verdünnte Salzsäure enthielt. Durch Erhitzen wurden Ammoniak und viel Wasserdunst entwickelt. Die Flüssigkeit in dem Cylinder wurde zur Trockne verdampft, sie hinterliess 21,57 Gran Salmiak; diese bestehen aus:

Salzsäure	.	.	.	.	14,85
Ammoniak	.	.	.	.	6,72.

b) 100 Gran weisser Präcipitat wurden mit Jodkalium auf dieselbe Weise behandelt, man erhielt 19,83 Salmiak, die enthalten:

Salzsäure	.	.	.	.	13,50
Ammoniak	.	.	.	.	6,33.

F. In allen bisher aufgestellten Theorien über die Zusammensetzung des weissen Präcipitats wird unter den Bestandtheilen eine beträchtliche Menge Sauerstoff aufgeführt, so viel als die ganze Menge des Quecksilbers zur Peroxydation erfordert. Die bisher aus meinen Versuchen erhaltenen Resultate scheinen für so viel Sauerstoff keinen Raum zu lassen, und ich bemühte mich deshalb eine Bestimmung dieses Elements durch direkte Versuche zu erhalten. Das Princip, welches ich befolgte, ist nachstehendes. Wenn weisser Präcipitat erhitzt wird, so erhält man Ammoniak, Stickstoff, Wasser und Calomel, aber keinen freien Sauerstoff; aller Sauerstoff der Substanz hat folglich Wasser gebildet auf Kosten des Ammoniaks. Es kam darauf an, die Menge dieses Wassers zu bestimmen und aus dem Gewichte desselben die

im weissen Präcipitate enthaltene Menge Sauerstoff zu berechnen.

Eine Retorte aus strengflüssigem Glase, und von 0,2 bis 0,3 Kubikzoll Capacität und einem ohngefähr 2 Zoll langem Halse, wurde mit einer kleinen Röhre verbunden, die etwas trocknen Kalk und überdem geschmolzenes Kali enthielt, und durch eine gebogene Röhre mit dem pneumatischen Quecksilberapparate in Verbindung stand. Die Retorte wurde gewogen und weisser Präcipitat hineingebracht, das Ganze wieder gewogen und so die Quantität der Materie bestimmt. Die Trocknungsröhre wurde ebenfalls sorgfältig gewogen, die Theile des Apparates wurden verbunden, und man erhitze dann die Retorte bis alles Chlor und Quecksilber als Calomel sublimirt wären; Stickstoff und Ammoniak wurden in einer Röhre über Quecksilber gesammelt.

Nach der Operation wurde die Retorte gewogen, der Rückstand war Calomel, der Verlust Wasser, Stickstoff und Ammoniak, die Zunahme des Gewichts der Trocknungsröhre gab die des gebildeten Wassers. Die Gasmischung wurde in Bezug auf Druck und Temperatur corrigirt und durch Wasser analysirt.

Im ersten Versuche gaben 22,21 Gran weisser Präcipitat 0,22 Gran condensirtes Wasser. Durch einen Zufall wurde die Bestimmung des Calomels und der Gase unausführbar.

Im zweiten Versuche gaben 20,47 Gran weisser Präcipitat 19,44 Gran zurückgebliebenen Sublimat und 0,14 Gran condensirtes Wasser. Die Gasmischung auf mittlere Temp. und mittlern Druck zurückgeführt betrug 4,24 Kubikzoll, wovon 2,67 durch Wasser absorbirt wurden. Von dem Rückstande waren 0,23 die atmosphärische Luft des Apparates: es waren sonach erhalten:

		Kubikzoll		Gran
Ammoniak	.	2,67	wiegend	0,488
Stickstoff	.	1,34	—	0,404

Der Calomelsublimat aber war dunkel gefärbt, weil er Ammoniak absorbiert hatte, es muss dieses Resultat daher corrigirt werden, indem man die absorbierte Quantität Ammoniak von dem Calomel abzieht, und solche dem wirklich erhaltenen Ammoniak zuzählt. Nun haben wir gefunden, dass 100 weisser Präcipitat 92,28 Calomel gaben, 20,47 müssen folglich 19,135 geben, die folglich 0,305 Ammoniak absorbiert hatten.

Durch Aufzählung dieser Resultate erhalten wir:

Calomel	19,135
Stickstoff	0,404
Ammoniak	0,793
Wasser	0,140
	<hr/> 20,472.

Bei einem dritten Versuche erhielten wir von 12,14 weissem Präcipitat:

Calomel	11,230
Stickstoff	0,310
Ammoniak	0,470
Wasser	0,080
	<hr/> 12,14.

Bei einem vierten Versuch erhielt man so viel Calomel, wie bei dem zweiten. Da aber etwas Gas verloren ging, so konnte die Menge des Stickstoffs und Ammoniaks nicht bestimmt werden. Die Trocknungsröhre hatte nicht merklich an Gewicht zugenommen.

Es ist unnöthig, diese Resultate für das Chlor und Quecksilber zu gebrauchen, da diese schon durch einfachere und völlig sichere Versuche bestimmt sind; die Differenz ist indess unbedeutend. Das Produkt an Wasser zeigt folgende Uebersicht:

Versuch		Material	Wasser	Wasser in Procenten
1	—	— " 22,21	0,22	0,990
2	—	— 20,47	0,14	0,634
3	—	— 12,14	0,08	0,653
4	—	— 19,42	0,00	0,000.

Dieses giebt ein Mittel von 0,583 $\frac{0}{0}$, hiervon besteht aber wahrscheinlich ein Theil in hygrometischer Feuchtigkeit, oder rührt von einer unvollkommenen Austrocknung des weissen Präcipitats her.

Zur Bestimmung des Ammoniaks muss man den Stickstoff auf Ammoniak berechnen und dem schon erhaltenen zurechnen; wir erhalten dann:

zweiter Versuch	1,282	oder	6,26	Procent
dritter	—	0,845	—	6,96 —
		Mittel	6,61.	

Durch die Summirung aller analytischen Resultate finden wir für den weissen Präcipitat:

Verfahren	Quecksilber	Chlor	Ammoniak	Wasser
A — —	79,57	13,87		
B — —	79,14	13,84		
C — —	77,70			
D — —	77,96	.	.	7,16
E — —		.	.	6,53
F		.	.	7,16 0,583

Das endliche Mittel für die Zusammensetzung giebt:

Quecksilber	.	.	.	73,60
Chlor	.	.	.	13,85
Ammoniak	.	.	.	6,77
Wasser	.	.	.	0,56
Verlust	.	.	.	0,20
				100,00.

Nach der Theorie, welche von der Mehrheit der Chemiker angenommen worden ist, besteht das Präparat aus 1 Atom Quecksilberoxyd mit 1 Atom Salmiak verbunden. Diese Ansicht, welche auf die Versuche von Fourcroy und

Hennell *) gegründet ist, würde folgende numerischen Resultate geben:

1 Atom Quecksilber	202,8	oder	74,46
2 — Sauerstoff	16,0		5,88
1 — Salzsäure	36,42		6,29
1 — Ammoniak	17,15		13,37
	<u>272,37.</u>		<u>100.</u>

Die Unrichtigkeit dieser Theorie wird durch die grosse Differenz in der Bestimmung des Quecksilbers bewiesen. Fourcroy's Resultate rühren aus einer Zeit her, wo die analytischen Methoden noch zu unvollkommen waren, und Hennell's Resultate sind sehr ungenau beschrieben. Er giebt an, dass er eine dem Atomengewichte nahe Menge Quecksilber erhalten habe, aber nicht die wirklich erhaltene Zahl; man kann daher der von ihm angeführten Theorie kein völliges Vertrauen schenken. Zudem ist die Existenz einer so grossen Quantität Sauerstoff (5,88 g) im weissen Präcipitate ganz unmöglich. Meine direkt auf diesen Gegenstand gerichteten Versuche sind einer solchen Vorstellung völlig entgegen.

Ein anderer Umstand, welcher die Unrichtigkeit der gewöhnlichen Theorie über diesen Körper beweist, ist die Thatsache, dass 100 Sublimat nur 93,1 Produkt geben, nach Hennell's Ansicht müsste man 99,5 weissen Präcipitat erhalten. Denn

1 Atom Quecksilber	202,80	giebt 1 At. Quecksilber	202,80
2 — Chlor . .	<u>70,84</u>	— 2 — Sauerstoff .	16,10
	273,64	1 — Salzsäure .	36,42
		1 — Ammoniak .	<u>17,15</u>
			272,37.

*) Die Versuche von Sell sind dem Herrn Verf. wahrscheinlich nicht bekannt gewesen.

Die Quelle des Irrthums dieser Analysen besteht augenscheinlich darin, dass der weisse Präcipitat nicht so lange getrocknet wurde, bis er aufhörte an Gewicht abzunehmen.

In der oben angeführten Abhandlung nimmt G. Mitscherlich die eben beschriebene Hypothese an, was grosse Verwirrung zur Folge hatte. Er giebt den Namen Chlorwasserstoffsäure der hypothetisch trocknen Salzsäure, und seine Formel ist so construirt ($\text{NH}^3 + \text{N}$) + Hg. Dieses zeigt sich aus den Zahlen für Salzsäure und Ammoniak, welche nach ihm Salmiak bilden. Um den von ihm angegebenen Werth für Chlor zu erhalten, musste ich zu dieser Salzsäure die Hälfte des Sauerstoffs des Chlors hinzufügen, welchen er dem Quecksilberoxyde giebt. In der That, seine Analyse, richtig interpretirt, ist gegen die Hypothese, mit der sie übereinstimmen sollte, denn

		Quecksilber . . .	76,37
Trockne Salzsäure	10,7	} Chlor . . .	13,82
Sauerstoff . . .	3,12		
		Ammoniak . . .	7,10
			<hr/> 97,29

giebt nur 2,71 % für den Sauerstoff, um die ganze Menge des Quecksilbers zu oxydiren.

Da Guibourt's Abhandlung mir nicht zu Gebote steht, so kann ich über seine Meinungen und Resultate nur urtheilen nach den Angaben von Thenard und andern Schriftstellern. Er betrachtet den weissen Präcipitat als eine Zusammensetzung von ätzendem Sublimat, Quecksilberoxyd und Ammoniak, in Verhältnissen, woraus folgende Formel folgt:

welche für die procentische Zusammensetzung giebt:

Quecksilber	78,81
Chlor	13,78
Sauerstoff	3,10
Ammoniak	4,41
	<hr/> 100.

Quecksilber und Chlor kommen hier mehr mit meiner Bestimmung überein, aber die Quantität des Ammoniaks ist ohngefähr nur halb so gross. Ich glaube, dass Guibourt das Ammoniak durch Kali bestimmt hat, die Zersetzung für vollständig haltend, wie allgemein angeführt wird, und wie ich es auch erst so ansah; ich werde deshalb einen meiner ersten Versuche hierüber anführen.

100 Gran weisser Präcipitat wurden in einer Flasche, die mit einem verdünnte Salzsäure enthaltenden Cylinder in Verbindung stand, mit einer starken Kalilösung vermischt, und erhitzt, bis fast alles Wasser überdestillirt worden war. Die Flüssigkeit in dem Cylinder gab durch Abrauchen zur Trockne 11,5 Gran Salmiak, bestehend aus:

Salzsäure	7,84
Ammoniak	3,66.

Rechnen wir den Verlust für Sauerstoff, welches im Allgemeinen die bei der Analyse dieser Substanz befolgte Methode war, so ist das Resultat:

Quecksilber	78,60
Chlor	13,85
Ammoniak	3,66
Sauerstoff	3,89
	<hr/> 100.

Diese Resultate treffen so genau, dass sie die Art, wie Guibourt's Analyse, so richtig in Bezug auf Chlor und Quecksilber, irrig wurde, durch Reducirung des Ammoniaks bis fast auf die Hälfte des wirklichen Betrages, auseinander setzen.

Auf Soubeyran's Analyse brauchen wir nicht zurück-

zukommen, da er augenscheinlich einen Körper analysirte, der von dem weissen Präcipitat ganz verschieden ist.

Die einfachste Ansicht über die Existenz des Chlors in dieser Substanz ist die, dass es mit der Hälfte des Quecksilbers als ätzender Sublimat verbunden sey. In welchem Zustande befindet sich dann der übrige Theil des Quecksilbers? Wir können es im Zustande des Peroxydes und als solches mit Ammoniak verbunden annehmen, woraus die folgende Formel entsteht: $(2 \text{ Ch} + \text{Hg}) + (\text{Hg} + 2 \text{ NH}^3)$ und nachstehendes Zahlenverhältniss:

2 Atome Quecksilber .	405,60	.	77,00
2 — Sauerstoff .	16,00	.	3,04
2 — Chlor .	70,84	.	13,45
2 — Ammoniak .	34,30	.	6,51
	<u>526,74.</u>		<u>100.</u>

Dieses stimmt genau mit Mitscherlich's und einigen meiner eigenen Analysen. Doch weicht es von dem Mittel meiner Resultate in den Quantitäten des Quecksilbers und Chlors ab, und besonders in dem Betrage des Sauerstoffs. Diese Hypothese nimmt die Existenz von $3,04 \frac{\text{g}}{\text{g}}$ Sauerstoff an, ein Körper, dessen Existenz als Bestandtheil ich überall nicht bestimmen konnte, und den die relativen Mengen der andern Bestandtheile auszuschliessen scheinen. Es ist daher nothwendig, eine andere passendere Anordnung zu versuchen.

Aus den Versuchen von Dumas über Oxamid, Benzamid u. s. w. folgt, dass bei der Wirkung von Ammoniak auf ein Oxyd Wasser gebildet wird und eine Verbindung des Körpers NH^2 mit der Basis des Oxydes. Wenn wir annehmen, dass dieses auch bei dem weissen Präcipitate statt finde, so würden wir die Formel haben:

$(2 \text{ Ch} + \text{Hg}) + (2 \text{ NH}^2 + \text{Hg})$, gebend:

Hg	.	.	202,80	oder	79,73
Ch	.	.	35,42		13,93
NH ²	.	.	16,15		6,34
			<u>245,37.</u>		<u>100.</u>

Und diese Verbindung müsste bei der Zersetzung 6,73 Procent Ammoniak geben.

Ich möchte die Ansicht, dass der weisse Präcipitat eine Verbindung sey von Deutochlorid und Deutamid von Quecksilber, nicht zupositiv annehmen, obgleich die nach dem Versuch gezeigte Nichtexistenz des Sauerstoffs als Bestandtheil es sehr wahrscheinlich macht. Ueberdies lässt auch die Zersetzung des weissen Präcipitats durch Jodkalium vermuthen, dass das Quecksilber nicht oxydirt ist, da rothes Quecksilberoxyd das Jodkalium nicht zersetzt. Die obige Theorie erklärt aber die Reaction. Nämlich:

Die Frage, ob das Ammoniak bei der Einwirkung auf metallische Oxyde Wasser und metallische Amide bildet, ist eine der interessantesten nun zu untersuchenden: aber ohnerachtet der Einflüsse, welche die beschriebenen Resultate hierauf haben, wünsche ich doch keinen bestimmten Schluss darüber auszusprechen, ehe ich nicht eine ausgedehntere Basis hierfür erhalten habe. Das Atomgewicht des Quecksilbers ist so gross und überwiegt so sehr die der andern Bestandtheile, dass kleine Differenzen in den Quantitäten, in die Gränze unvermeidlicher Irrthümer fallen müssen, und ich muss beide Erklärungsarten lassen, bis ich durch Versuche über Verbindungen eines Metalls von einer geringeren Verbindungszahl eine grössere Differenz darunter finden werde.

Schliesslich besteht der weisse Präcipitat nach dem Mittel meiner Analysen aus:

Quecksilber	78,60
Chlor	13,85
Ammoniak	6,77
Hygrometrischem Wasser, Ver-	
lust und Sauerstoff . . .	0,73
	<hr/> 100.

Es giebt zwei Formeln, deren Resultate damit genau übereinstimmen:

I		II	
$(2 \text{ Ch} + \text{Hg}) + (2 \text{ NH}^2 + \text{Hg})$		$(2 \text{ Ch} + \text{Hg}) + (2 \text{ NH}^3 + \text{Hg})$	
wornach:		wornach:	
Hg	79,73	Hg	77,00
Ch	13,93	Ch	13,45
NH ²	6,34	NH ³	6,31
	<hr/> 100.	O	3,04
			<hr/> 100.

Es ist augenscheinlich, dass, obwohl keine der Formeln sich ausser den Gränzen der Annehmbarkeit entfernt, doch die grösste Wahrscheinlichkeit für die erste spricht.

§. 2.

Ueber das Pulver, welches sich durch Wirkung von Wasser auf den weissen Präcipitat bildet.

Von den chemischen Schriftstellern wird allgemein angeführt, dass der weisse Präcipitat durch viel kochendes Wasser völlig zersetzt werde, und rothes Quecksilberoxyd hinterlasse. Es gelang mir nie, dieses zu bewirken; sondern die Reaction schien mir völlig begränzt, und in ihren Resultaten zu verschiedenen Zeiten identisch; ich habe sie in ihren Einzelheiten untersucht.

Wenn man weissen Präcipitat in Wasser kocht, so verändert er sich in ein kanariengelbes, schnell sich absetzen- des Pulver, welches sich leicht trocknen lässt, und dann kör-

nig erscheint. Dieses Pulver ist nicht ganz unlöslich in Wasser; beim Erhitzen giebt es Ammoniak, Stickstoff und Wasser aus, und es sublimirt ein Gemenge von Calomel und Quecksilber; in Salpeter- und Salzsäure löst es sich leicht auf. Alkalien scheinen keine Wirkung darauf zu haben, ausser dass sie seine Farbe etwas verändern; durch Digestion mit Jodkalium wird Ammoniak daraus entwickelt, und ein braunes Pulver gebildet. Auf diese Reaction werde ich zurückkommen. Zur Bestimmung der Bestandtheile dieses gelben Pulvers wurden folgende Versuche angestellt.

100 Theile Aetzsublimat wurden in Wasser gelöst und ein Ueberschuss von Ammoniak hinzugefügt. Die Masse wurde, statt kalt zu filtriren, so lange gekocht, bis sie in das hellgelbe schwere Pulver verwandelt worden war; es wurde dann filtrirt und die Quantität des Produkts bestimmt. Die Flüssigkeit und Auswaschungswasser wurden mit Salpetersäure angesäuert und durch salpetersaures Silber gefällt, und das Chlor, welches dem Sublimat entzogen, dadurch bestimmt; die Flüssigkeit enthielt eine sehr geringe Spur von Quecksilber.

Es gaben auf diese Weise 100 Gran Sublimat:

Versuch	gelbes Pulver	Chlor in der Flüssigkeit
1 . . .	83,5 . . .	19,25
2 . . .	83,3 . . .	18,50
3 . . .	84,7 . . .	18,90
<u>Mittel</u>	<u>83,83</u>	<u>18,89</u>

Nun enthalten 100 Sublimat:

Quecksilber	74,09
Chlor	25,91.

Wir sehen also, dass dem Sublimat $\frac{3}{4}$ seines Chlors entzogen worden sind; das zurückbleibende Viertel und alles Quecksilber befinden sich in dem gelben Pulver. In 83,83 Theilen desselben sind enthalten:

Quecksilber	74,09
Chlor	7,102.

und in 100 Theilen :

Quecksilber	88,381
Chlor	8,374.

B. Wenn schon fertiger weisser Präcipitat mit Wasser gekocht wird, so entsteht ein ähnliches gelbes Pulver, und die überstehende Flüssigkeit enthält nur Salmiak. 100 Th. weisser Präcipitat wurden mit Wasser gekocht, bis sie ganz in das gelbe Pulver verwandelt worden waren, die Flüssigkeit, welche neutral war, wurde angesäuert, das Chlor daraus als Chlorsilber gefällt, und aus dessen Menge der Chlorgehalt bestimmt.

100 weisser Präcipitat gaben :

Versuch	Gelbes Pulver	Chlor in der Flüssigkeit
1	90,00	5,93
2	88,50	6,50
3	90,90	6,40
<u>Mittel</u>	<u>89,60</u>	<u>6,29.</u>

Aber 100 weisser Präcipitat enthalten :

Quecksilber	78,60
Chlor	13,85.

Folglich 89,60 des gelben Pulvers :

Quecksilber	78,60
Chlor	7,56.

Und 100 :

Quecksilber	87,95
Chlor	8,44.

C. 100 Gran weisser Präcipitat wurden mit Wasser gekocht, bis zur völligen Zersetzung; das resultirende gelbe Pulver wog 91,15 Gran. Die abfiltrirten Flüssigkeiten lieferten durch Verdunsten 10,23 Gran Salmiak. Diese bestehen aus :

Chlor	6,76
Wasserstoff	0,19
Ammoniak	3,28.

Es ergibt sich nun für das gelbe Pulver folgende Zusammensetzung:

Quecksilber	.	.	.	.	86,23
Chlor	.	.	.	.	7,77
Ammoniak	.	.	.	.	3,83.

D. Es ist schon angeführt, dass dieses gelbe Pulver beim Erhitzen zu Ammoniak, Stickstoff, Wasser, Calomel und Quecksilber zerfällt, da ich fand, dass wenn diese Zersetzung in einer sehr kleinen Retorte ausgeführt wird, das Wasser und die Gase völlig entfernt werden können, ohne merklichen Verlust der andern Bestandtheile, so stellte ich einige Versuche auf diesem Wege an, um den Betrag des Chlors und Quecksilbers zu bestimmen. Für diesen Zweck ist eine höhere Temperatur erforderlich als für eine entsprechende Analyse des weissen Präcipitats, und die Verdichtung der Quecksilberdämpfe muss daher sehr sorgfältig geschehen; in anderer Rücksicht ist die Manipulation dieselbe. Folgendes sind die erhaltenen Resultate:

Versuch		Quantität des Materials		Sublimirter Rückstand		Sublimirter Rückstand von 100 Theilen
1	.	14,30	.	13,37	.	93,50
2	.	19,65	.	18,53	.	94,30
3	.	23,72	.	22,35	.	94,22
Procent- Mittel						94,01.

Aus diesem Resultate lassen sich leicht die Quantitäten von Chlor und Quecksilber berechnen. Denn (es sey m = der Rückstand = 94,01, x die Quantität des Chlors, y die Quantität des Quecksilbers, a das Atomgewicht des Chlors = 35,42, b das Atomgewicht des Quecksilbers = 202,8) ist

$$(1) \ x = m - y \text{ und}$$

$$(2) \ \frac{x}{y} = \frac{a}{2b} \text{ nach andern Processen:}$$

—

$$\text{So ist } \frac{m-y}{y} = \frac{a}{2b} \therefore 2bm = (a+2b)y$$

$$\text{Und } y = \frac{2bm}{a+2b}$$

Hiernäch finden wir, dass 100 des gelben Pulvers enthalten:

Quecksilber	86,46
Chlor	7,55.

E. 105,28 Gran des gelben Pulvers wurden in Salzsäure aufgelöst, und nachdem die Auflösung etwas verdünnt worden, zersetzte man dieselbe durch einen Strom von Schwefelwasserstoffgas. Das vollkommen schwarze Sulfuret wurde auf einem gewogenen Filter gesammelt, die Flüssigkeit zur Trockne verdunstet und der rückständige Salmiak gewogen.

Das Quecksilbersulfuret betrug 103,71 Gran, bestehend aus:

Schwefel	14,22
Quecksilber	89,49.

Der Salmiak wog 12,86 Gran, bestehend aus:

Chlor	8,50
Wasserstoff	0,24
Ammoniak	4,12.

Das gelbe Pulver enthielt hiernach in 100 Theilen:

Quecksilber	85,00
Ammoniak	3,91.

Durch Aufzählung aller dieser Resultate erhalten wir:

Verfahren	Quecksilber	Chlor	Ammoniak
A	88,831	8,374	
B	87,95	8,44	
C	86,23	7,77	3,83
D	86,46	7,55	
E	85,00		3,91

Das Mittel hieraus giebt für die Zusammensetzung des gelben Pulvers:

Quecksilber	86,80
Chlor	8,03
Ammoniak	3,87
Sauerstoff und Verlust	1,80
	<hr/> 100.

In den Versuchen A. und B. ging eine kleine Quantität des gelben Pulvers verloren, weil es in Wasser nicht ganz unlöslich ist. Die Menge variirt, wie ich Grund habe zu glauben, zwischen 1 bis 2 Procent, daher das Resultat der obigen Berechnung für das Quecksilber und Chlor in diesem Verhältniss correct ist. So fern ich es beurtheilen kann, scheint mir daher, unter Erwägung der Umstände der Versuche, das Mittel zu gross, und ich glaube, dass die Analyse C. der Wahrheitsich am meisten nähert. Nach dieser haben wir in 100 Theilen des gelben Pulvers:

Quecksilber	86,23
Chlor	7,77
Ammoniak	3,83
Sauerstoff und Verlust	2,17
	<hr/> 100.

Das gelbe Pulver wird augenscheinlich gebildet durch die Reaction des Wassers auf den weissen Präcipitat, in welchem die Hälfte des Chlors und Ammoniaks zu Salmiak werden, während ein correspondirender Theil des Quecksilbers sich oxydirt. Ich werde die Resultate dieser Reaction mit jeder der oben angegebenen Formeln für den weissen Präcipitat berechnen.

Es geben hier also 2 Atome weissen Präcipitats und 2 Atome Wasser durch ihre gegenseitige Reaction 2 Atome Salmiak und 1 Atom des gelben Pulvers. Nach dieser Vorstellung besteht letztes aus:

Quecksilber	84,12
Chlor	7,36
Ammoniak	3,56
Sauerstoff	4,96
	<hr/> 100.

Diese Zahlen fallen, mit Ausnahme der des Sauerstoffs, unter die niedrigsten der Analysen, und die Wahrscheinlichkeit ist vielmehr gegen die Richtigkeit dieser Formel. Wir wollen das Resultat der Formel versuchen für weissen Präcipitat ohne Einschluss von Sauerstoff, und mit der Annahme, dass das Ammoniak darin als Amidogen existire.

Es werden hier ebenfalls durch 2 Atome weissen Präcipitat und 2 Atome Wasser 2 Atome Salmiak hervorgebracht und 1 Atom des gelben Pulvers, dessen Zusammensetzung hiernach seyn muss:

Quecksilber	85,72
Chlor	7,48
Amidogen	3,42
Sauerstoff	3,38
	<hr/> 100.

Es müsste bei der Analyse 3,63 Procent Ammoniak geben.

Die Zusammensetzung des gelben Pulvers ist sonach erwiesen, und die Zersetzung, durch welche es gebildet wird, erklärt. Wir sehen, dass alle Resultate dahin streben, zu zeigen, dass in diesen Körpern das Ammoniak nicht mit dem Quecksilberoxyde, sondern vielmehr das Metall mit Amidogen verbunden sey. Der völlige Beweis darüber muss indess noch aus dem Verhalten anderer Metalle gesucht werden.

§. 3.

Von den Produkten der Wirkung der Alkalien auf den weissen Präcipitat.

Grouvelle und andere Chemiker haben angeführt, dass durch die Wirkung eines Alkaliüberschusses auf eine Sublimatauflösung das Quecksilberammoniuret gebildet werde, welches von Fourcroy entdeckt und von Guibourt untersucht wurde; auch Dumas giebt an, dass diese Verbindung, das Ammoniuret, erhalten werde, wenn man eine Lösung von ätzendem Sublimat Ammoniak zusetze, und dann kaustisches Kali im Ueberschuss. Mein Wunsch, reines Quecksilber-Ammoniuret zu erhalten, verbunden mit dem Interesse der vorstehenden Untersuchungen, bewog mich, die Natur der so erhaltenen Produkte zu untersuchen.

Wenn ätzender Sublimat durch Ammoniak zersetzt wird, so scheint die Quantität des überschüssigen Alkalis keinen merklichen Einfluss auf die zuvor beschriebene Reaction zu haben. Ist die Flüssigkeit kalt, so erhält man weissen Präcipitat, und lässt man sie kochen, so wird das schwere gelbliche Pulver gebildet. Wird weisser Präcipitat mit Wasser gekocht, welches durch Ammoniak stark alkalisch gemacht worden ist, so erhält man das gelbliche Pulver, und die Hälfte des Ammoniaks und des Chlors des Präcipitats werden entwickelt. Ammoniakhaltiges Wasser wirkt also auf weissen Präcipitat als Wasser selbst; die Natur der Reaction ist in beiden Fällen gleich.

Wenn weisser Präcipitat mit Kali behandelt wird, so haben wir, oben bei der Analyse, gesehen, dass nur die Hälfte seines Ammoniakgehaltes frei wird; die Bildung des gelblichen Pulvers ist die Gränze, bei welcher die Zersetzung aufhört. In diesem Falle hat das Pulver jedoch keine so schöne Farbe, als das durch die Wirkung von blossen Wasser erhaltene; in seinen Eigenschaften ist es aber damit identisch.

Um indess keinen Zweifel über diese Materie übrig zu lassen, zersetzte ich ätzenden Sublimat durch einen grossen Ueberschuss von Kali, und liess eine geraume Zeit kochen. Das entstandene gelbliche Pulver wurde durch ein Filter abgesondert, so lange ausgewaschen, bis es auf Kurkumäpapier nicht mehr wirkte, und sorgfältig getrocknet. Von 100 Gran Sublimat erhielt man 85 Gran. Durch Erhitzen gab es Wasser, Ammoniak und Stickstoff aus, und Calomel und metallisches Quecksilber sublimirten. Durch plötzliches Erhitzen puffte es auf, mehr wie das reine gelbe Pulver, welches wahrscheinlich der Grund ist, warum man es mit dem Ammoniuret verwechselte, was eine schwach detonierende Eigenschaft besitzt.

Behufs der Analyse wurden 66,83 Gran in Salzsäure aufgelöst, und nach Verdünnen durch einen Strom Schwefelwasserstoffgas zersetzt. Das schwarze Sulfuret wurde auf einem gewogenen Filter gesammelt, es betrug 67,70 Gran, bestehend aus:

Quecksilber	58,42
Schwefel	9,28.

Die verdunstete Flüssigkeit lieferte 6,58 Gran Salmiak, bestehend aus:

Chlor	4,35
Wasserstoff	0,12
Ammoniak	2,11.

Von 66,83 dieses Pulvers waren also erhalten:

Quecksilber	58,42
Chlor	4,35
Ammoniak	2,21
Sauerstoff und Verlust . .	1,95
	<hr/>
	66,83.

Aber das durch Wasser erhaltene gelbe Pulver würde nach der Formel

gegeben haben:

Quecksilber	57,80
Chlor	5,00
Amidogen	2,28
Sauerstoff	2,25
	<hr/> 66,83.

Dieses Resultat beweist die Identität der Wirkung in den beiden Fällen der Reaction von Wasser und der von einem Alkali.

Rose und Grouvelle haben schon gezeigt, dass wenn trocknes Ammoniak über schmelzenden Sublimat geleitet wird, ein Atom des ersten von einem Atome des letzten absorbiert wird, und eine weisse Masse entsteht. Dieses ist in Rose's Abhandlung so genau beschrieben, dass es unnöthig ist, mehr anzuführen, als meine Resultate, die erstere gänzlich bestätigen. Diese Verbindung wird durch Wasser zersetzt, indem sie weissen Präcipitat und Alembrothsalt giebt, nämlich:

II. A b t h e i l u n g.

Von der Wirkung des Ammoniaks auf Quecksilberchlorür.

§. 1.

Wirkung der Ammoniakflüssigkeit auf Calomel.

Die Zersetzung des Quecksilberchlorürs durch Ammoniakflüssigkeit scheint keine besondere Aufmerksamkeit auf sich gezogen zu haben, da alle Schriftsteller, welche über diesen Gegenstand handeln, anführen, dass Ammoniak, wie Kali und Natron, den Calomel zu schwarzem Quecksilberoxydul zersetzen. Hennell insbesondere führt ausdrücklich

an, dass Calomel, durch Ammoniaküberschuss zersetzt, ein schwarzes Pulver gebe, welches in 100 aus 96 Quecksilber und 4 Sauerstoff bestehe. Ich war daher sehr erstaunt, als meine Versuche mir zeigten, dass eine ganz andere Reaction hierbei statt findet, die eine Verbindung von sehr merkwürdigen Eigenschaften hervorbringt.

Wenn Ammoniakflüssigkeit auf Calomel, sublimirten oder präcipitirten, wirkt, so wird die Masse unmittelbar schwarz und ihr Ansehn durch langes Kochen nicht verändert. Feucht bleibt das Pulver schwarz, wird aber beim Trocknen heller, so dass es völlig trocken dunkelgrau erscheint. An der Luft und in mässiger Wärme wird dieses Pulver nicht verändert; ein Theil desselben wurde in einem Platiniegel einer Temp. von 180° F. mehre Stunden ausgesetzt, ohne an Gewicht und Farbe Veränderung zu erleiden. Wird es befeuchtet, so erscheint es wieder schwarz wie bei seiner Entstehung, verliert aber seine schwarze Farbe beim Trocknen wieder; durch Kochen mit Wasser scheint seine Zusammensetzung nicht verändert zu werden. Beim Erhitzen im Kölbchen giebt es mit Wasser viel Stickstoff und Ammoniak aus und dann sublimiren Calomel und metallisches Quecksilber.

A. 148,15 Gran präcipitirten Calomel wurden einige Minuten mit einem grossen Ueberschuss von Ammoniakwasser gekocht und das Ganze auf ein Filter gegeben. Das so 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 zugesetzt; es wurden 44,44 Gran Chlorsilber erhalten, 30 von 100 Calomel; 30 Gran Chlorsilber enthalten 7,401 Chlor. Der Calomel enthält in 100 Theilen:

Quecksilber	85,117
Chlor	14,883.

Nach diesem Versuch besteht das schwarze Pulver aus:

Quecksilber	85,117 oder 83,85
Chlor	7,482 — 7,76
anderen Materien	3,191 — 3,39
	<hr/>
	95,790 100.

No. 2. 153,36 Gran Calomel wurden mit Ammoniakwasser einige Minuten gekocht und dann filtrirt. Das trockne dunkelgraue Pulver wog 146,71 Gran, entsprechend 95,66%.

Aus der abfiltrirten Flüssigkeit wurden, wie oben behandelt, 44,03 Gran Chlorsilber erhalten, gleich 28,71 Procent, und die 7,08 Chlor anzeigen. Wir erhalten hiernach:

Quecksilber	85,117 oder 83,88
Chlor	7,803 — 8,15
andere Materien	2,740 — 2,87
	<hr/>
	95,660 100.

Das Mittel dieser Versuche giebt:

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

B. Da nach der obigen Methode das Chlor und Quecksilber etwas zu hoch sich ergeben, so wurde folgender Versuch angestellt, wo der nothwendige Verlust einen entgegengesetzten Erfolg haben musste.

101,37 des Pulvers wurden mit starker Salzsäure gekocht, und eine saure Auflösung von Zinnprotochlorid hinzugesetzt. Die Reduction des Quecksilbers ging schnell von Statten, es wurden 89,39 Gran metallisches Quecksilber erhalten, oder 100 Pulver gaben 88,18.

51,42 Gran des grauen Pulvers wurden in verdünntem Königswasser gelöst, und Schwefelwasserstoffgas im Ueberschuss durch die Flüssigkeit geleitet. Es fand sich, dass wegen des freien Chlors, niedergefallener Schwefel das Resultat beeinträchtigte.

Das Ganze wurde daher mit Salpetersäure vermischt und gekocht, bis das Quecksilbersulfuret gänzlich zersetzt war. Die Flüssigkeit wurde dann von den Schwefelpartikeln befreit und abgeraucht, bis alle freie Salpetersäure und Chlor entfernt waren. Als sie jetzt mit Schwefelwasserstoff behandelt wurde, gab sie reines Sulfuret, welches gesammelt und getrocknet 52,39 Gran wog, bestehend aus :

Schwefel		7,19
Quecksilber		45,20.

100 des schwarzen Pulvers enthalten hiernach 87,90 Quecksilber.

D. Da bei den vorstehenden Versuchen das Ammoniak noch nicht bestimmt war, so wurden deshalb nachstehende Versuche unternommen.

1) 66,43 Gran des grauen Pulvers wurden mit Ueberschuss einer Auflösung von Jodkalium gekocht, und die Flasche mit einer Röhre verbunden, die in verdünnte Salzsäure tauchte; die Hitze wurde unterhalten, bis alles Ammoniak und ohngefähr die Hälfte des Wassers über waren. Die saure Flüssigkeit wurde dann zur Trockne verdunstet und gab 6,96 Gran Salmiak, die enthalten :

Salzsäure		4,73
Ammoniak		2,33.

Oder 100 des grauen Pulvers gaben 3,36 Ammoniak.

Die Wirkung von Kali auf das graue Pulver macht ebenfalls Ammoniak daraus frei, es ist aber so schwierig, eine vollständige Zersetzung zu erhalten, dass die Methode verlassen wurde. Ein anderes Verfahren, welches versucht wurde, bestand darin, wiederholt starke Salzsäure über das Pulver abzudestilliren, um es in metallisches Quecksilber, ätzenden Sublimat und Salmiak zu verwandeln, aber diese Methode zeigte sich so unvollständig, dass sie nicht wohl konnte angewandt werden.

Die Aufzählung der Resultate der Analyse ergibt für
100 Theile des Pulvers:

Verfahren	Quecksilber	Chlor	Ammoniak
A . .	88,91	7,95	
B . .	88,18		
C . .	87,90		
D . .			3,36

Das Mittel ist:

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

Es ist augenscheinlich, dass wir hier einen Körper haben, welcher genau dem weissen Präcipitat correspondirt; das Quecksilber befindet sich jedoch in der Protocombination. Wenn Ammoniakwasser auf Calomel wirkt, so entzieht es demselben die Hälfte des Chlors, welches durch eine correspondirende Quantität von Ammoniak in irgend einer Verbindungsform ersetzt wird. Wir können folglich zwei dem weissen Präcipitat correspondirende Formeln construiren. In der ersten wird die Hälfte des Quecksilbers als Oxydul mit einem Atom Ammoniak verbunden erhalten; in der zweiten ist diese Hälfte des Quecksilbers direkt mit dem Amidogen verbunden.

Die erste Theorie giebt aus 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 müssten 100 Calomel 97,84 Produkt geben.

Die zweite giebt nach der Formel $(\text{Ch} + \text{Hg}) + \text{NH}^2 + \text{Hg}$:

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

Hiernach geben 100 Calomel 95,95 Produkt, welches fast genau die im Versuch erhaltene Menge ist.

Es spricht dieses augenscheinlich zu Gunsten der Existenz des Amidogens in Verbindung. Demohngeachtet werde ich beide Arten von Ausdrücke beibehalten, bis nach Versuchen mit andern Metallen die Differenzen so gross werden, dass sie aus den Grenzen der Beobachtungsfehler hinaustreten.

III. A b t h e i l u n g.

Ueber die Wirkung des Ammoniaks auf Quecksilberoxyd.

Die genaue Untersuchung der Wirkung des Ammoniaks auf Quecksilberoxyd ist von grosser Wichtigkeit, weil die daraus resultirende Verbindung, das Quecksilber-Ammoniuret, zu der sehr merkwürdigen Klasse, nämlich zu den fulminirenden Verbindungen gehört, die Ammoniak enthalten und zugleich die Versuche Guibourt's, der einzige Chemiker, so viel ich weiss, der eine Analyse davon machte, darin zu beweisen scheinen eine Beziehung zwischen den Atomzahlen des Ammoniaks und Sauerstoffs, welche auf die Ammoniak-Theorien einen sehr umfangreichen Einfluss ausüben muss. Dieser Umstand bewog mich, die Eigenschaften dieses Körpers mit mehr Genauigkeit zu erforschen, als es sonst wohl erforderlich gewesen wäre.

Es gelang mir nicht, ein Quecksilber-Ammoniuret zu bereiten, welches die von Fourcroy und Thenard beschriebenen äussern Charaktere besass. Ich versuchte alle erdenkbaren Wege; aber obgleich ich eine Substanz erhielt, die in ihren Eigenschaften und in ihrer Zusammensetzung stets constant war; so wich sie doch sehr im Ansehn von

den Beschreibungen der französischen Chemiker ab. Sie geben an, dass, wenn man rothes Quecksilberoxyd mit flüssigem Ammoniak acht bis zehn Tage lang in Digestion erhalte, das Oxyd allmählig mit einem gelblich weissen Pulver sich bedecke, was nach und nach schön weiss werde. Ich habe es nie rein weiss, sondern immer gelblich erhalten. Die Beständigkeit seiner Eigenschaften berechtigt mich, es für rein zu halten, wenn es auch nicht genau mit ihren Resultaten übereinstimmt. Leider haben sie keine quantitative Analyse von ihrem Produkt bekannt gemacht; die einzige mir bekannte ist die von Guibourt.

Zur Darstellung des Quecksilber-Ammoniurets präcipitirte ich eine Solution von Sublimat durch Kali, und der wohlgewaschene von allem Alkaliüberschuss befreite Niederschlag wurde in eine Flasche mit Ammoniak gebracht, nach einigen Tagen war die Farbe viel heller, aber nie völlig weiss. Andere Portionen des frisch bereiteten Peroxydes wurden in Ammoniakwasser einige Minuten gekocht, bis die Farbe keine Veränderung mehr zu erleiden schien. Die Reaction wurde durch Hitze sehr beschleunigt. Diese Produkte hatten alle dieselbe Farbe und dienten zu den folgenden Versuchen, ohne dass man eine Verschiedenheit ihrer Eigenschaften wahrnehmen konnte.

Dies Ammoniuret giebt beim Erhitzen viel Ammoniak und Stickstoff aus; eine beträchtliche Quantität Wasser sammelt sich in der Röhre, und die zurückbleibende Materie verdunkelt sich, wie das Peroxyd, wenn es aber dem Erkalten überlassen wird, nimmt es seine weissliche Farbe wieder an, und ist noch unverändertes Ammoniuret. Diese Reaction besteht augenscheinlich nicht in einer Trennung des Ammoniurets in Ammoniak und Peroxyd; sondern von Anfang bis zu Ende werden Wasser, Ammoniak, Stickstoff, Sauerstoff und metallisches Quecksilber entwickelt. Das

Ammoniuret wird wie viele andere Quecksilberverbindungen beim Erhitzen dunkel, beim Erkalten aber weiss. Wenn eine Quantität des Ammoniurets plötzlich auf glühende Kohlen geworfen wird, so explodirt es sehr schwach, und weit weniger wie Knullgold, womit es seine Entdecker verglichen. Es löst sich in Salpeter- und Salzsäure leicht auf.

Zur Analyse dieser Verbindung reicht ein einfaches Verfahren aus.

A. 72,07 Gran des Ammoniurets wurden in Salzsäure gelöst, und die verdünnte Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Das erhaltene Sulfurid betrug:

Schwefel		9,61
Quecksilber		60,47.

Die abfiltrirten Flüssigkeiten gaben durch Verdunsten 9,21 Gran Salmiak:

Salzsäure		6,28
Ammoniak		2,93.

Nehmen wir das Quecksilber als Peroxyd an, so haben wir als Resultat der Analyse:

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

2) Das nach anderer Weise und zu anderer Zeit bereitete Ammoniuret wurde auf dieselbe Art analysirt.

67,57 Gran gaben 65,37 Gran Schwefelquecksilber, bestehend aus:

Schwefel		8,96
Quecksilber		56,41.

Und ferner 8,15 Gran Salmiak, enthaltend:

Salzsäure		5,54
Ammoniak		2,61.

Das Resultat ist also:

Quecksilber . . .	56,41 oder 83,48	
Sauerstoff . . .	4,46 —	6,59
Ammoniak . . .	2,61 —	3,86
Wasser u. Verlust .	4,09 —	6,07
	<u>67,57</u>	<u>100.</u>

B. 52,22 Gran des Ammoniugets wurden in Salzsäure aufgelöst und durch Chlorzinn zersetzt. Es wurden 43,74 Quecksilber erhalten, entsprechend 83,76 %.

C. Da die Beständigkeit in dem Gehalte des Ammoniaks und Quecksilbers bewies, dass der Verlust nicht in einem Fehler, sondern wahrscheinlich in vorhandenem Wasser liegen müsse, so wurde darüber folgender Versuch angestellt. In einem kleinen mit einem langen Halse versehenen Retörtchen, das mit einer Kali enthaltenden Röhre in Verbindung stand, wurde etwas des Ammoniugets durch Rothhitze zersetzt, die Gase liess man fortgehen, das Quecksilber verdichtete sich im Halse des Retörtchens und das Wasser in der Kaliröhre. Das Resultat, obgleich nicht absolut richtig, ist doch für die Bestimmung des erforderlichen Punktes genügend. 12,38 Gran des Ammoniugets gaben Quecksilber 10,35, absorbirtes Wasser 0,67 Gran. Wir erhalten also:

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

Da nun die Gase aus Sauerstoff und Ammoniak bestehen, die Menge des ersten so viel beträgt, um das Quecksilber zu peroxydiren, und wenn wir das übrige für Ammoniak ohne Verlust annehmen, so haben wir:

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

Die Aufzählung der Resultate giebt:

Verfahren	Quecksilber	Sauerstoff	Ammoniak	Wasser
A No. 1	83,90	. 6,63	. 4,07	. 5,40
— — 2	83,48	. 6,59	. 3,86	. 6,07
B	. 83,76	. 6,60		
C	. 83,62	. 6,60	. 4,39	. 5,39

Dieses giebt ein Mittel von

Quecksilber		83,63
Sauerstoff		6,60
Ammoniak		4,10
Wasser		5,62
		<hr/> 100.

Nach Abzug des Wasser haben wir:

Quecksilber		83,67
Sauerstoff		6,99
Ammoniak		4,34
		<hr/> 100.

Die einzige mir bekannte Analyse über diese Substanz ist die von Guibourt, und er betrachtet sie als eine Verbindung von Quecksilberoxyd und Sauerstoff in solchem Verhältniss, dass der Wasserstoff des Ammoniaks den Sauerstoff des Quecksilberoxydes in Wasser verwandeln könnte. Folglich muss seine Formel seyn: $(3 \text{ Hg} + 2 \text{ NH}^3)$ woraus sich berechnen:

Quecksilber		83,08
Sauerstoff		6,95
Ammoniak		4,97
		<hr/> 100.

Meine Analyse stimmt hiemit überein. Ich weiss nicht, ob Guibourt in seiner Abhandlung auch des Wassergehaltes gedenkt. Der beständige Werth, denn das Wasser in der Verbindung zeigt, beweist, dass es als chemischer Bestandtheil betrachtet werden muss. Wir finden:

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

Die Verbindung $(3 \text{ Hg} + 2 \text{ NH}^3 + 4 \text{ H})$ giebt in 100:

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

Dieses Resultat stimmt mit dem Versuch sehr überein.

Wenn wir annehmen, dass der Stickstoff in der Verbindung nicht als Ammoniak, sondern als Amidogen enthalten sey, so verwandelt sich die obige Formel in folgende:

Diese letzte Anordnung haben wir bereits oben auch als ein Element des gelben Pulvers, welches durch Wasser aus weissem Präcipitat gebildet wird, angenommen.

Chemische Mittheilungen;

von
Dr. du Ménil.

I.

Ueber das durch Zink in der schwefelsauren Auflösung dieses Metalls gefällte schwarze Pulver.

a) Hydrochlorsäure mit dem, in der Auflösung des Zinks, durch dieses Metall niedergeschlagenen schwarzen Pulver digerirt, löste einen grossen Theil davon auf. Die Solution war filtrirt bräunlich und setzte verdünnt Bleioxydsulfat ab. Zink fällte darin etwas Blei in Dendriten; denn in Salpetersäure gelöst, liess es sich mittelst Schwefelsäure wieder präcipitiren. Die hiervon gewonnene verdünnte Flüssigkeit zeigte mit Hydrothionsäure, durch die Farbe des Niederschlags Spuren von Cadmium.