Zur Kenntnis der Stickstoffquecksilberverbindungen.

Von

L. PESCI.¹

K. A. HOFMANN und E. MARBURG haben vor kurzem eine Arbeit² über die Stickstoffquecksilberverbindungen veröffentlicht, in welcher sie zu beweisen bestrebt sind, daß die von RAMMELSBERG³ und von mir⁴ für jene Verbindungen vorgeschlagenen Konstitutionsformeln nicht richtig sind. Auf den folgenden Seiten werde ich nur diejenigen Punkte der oben erwähnten Arbeit betrachten, welche mich am meisten interessieren und welche sich auf mich beziehen.

I.

Die Verf. haben zuerst die zwei weißen Präcipitate, das unschmelzbare und das schmelzbare, studiert und kommen zu dem Schlufs, daß diese Körper nicht als Doppelsalze zu betrachten sind und daß folglich die ihnen einst zuerteilten Formeln H_2NHgCl resp. $\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ die richtigen sind, während die von RAMMELSBERG vorgeschlagenen Formeln $\text{Hg}_2\text{NCl} \cdot \text{ClNH}_4$ und $\text{Hg}_2\text{NCl} \cdot 3\text{ClNH}_4$, nach welchen diese Substanzen als Verbindungen des Merkuriammoniumchlorids⁵ mit

¹ Ins Deutsche übertragen von A. MIOLATI.

² *Lieb. Ann.* **305**, 191.

³ *Journ. pr. Chem.* **38**, 508. *Sitzungsber. d. kgl. preufs. Akad.* 1888, 331.

⁴ *Gazz. Chim. Ital.* **19**, 509 und **20**, 485.

⁵ Dieses von WEYL (*Pogg. Ann.* **121**, 601 und **131**, 524) und von RAMMELSBERG wasserfrei dargestellte Salz, Hg_2NCl , ist auch in Verbindung mit Wasser $\text{Hg}_2\text{NCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ bekannt. Diese Verbindung erhält man bei der Behandlung der MILLON'schen Base $\text{Hg}_2\text{NOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ mit verdünnter Salzsäure (RAMMELSBERG) oder auch durch Kochen derselben Base mit einer Auflösung von Natrium-, von Kalium- oder von Baryumchlorid (GERESHEIM, *Lieb. Ann.* **195**, 373). Das hydrierte Merkuriammoniumchlorid war früher als Oxydimerkuriammoniumchlorid betrachtet und als solches ($\text{HgOHgNH}_2\text{Cl}$) wird es auch von HOFMANN und MARBURG angesehen.

dem Chlorammonium angesehen werden, dem Verhalten der Körper nicht entsprechen.

Die Thatsachen, welche RAMMELSBERG zu seiner Ansicht führten, sind die folgenden. Das weiße unschmelzbare Präcipitat verliert, wie KANE schon bewiesen hatte,¹ die Hälfte seines Stickstoffes in Form von Ammoniak, wenn es mit Kalilauge destilliert wird, indem es in hydriertes Mercuriammoniumchlorid umgewandelt wird. Unter denselben Verhältnissen verliert dagegen das schmelzbare Präcipitat, ebenfalls als Ammoniak, drei Viertel seines Stickstoffes, indem es auch Mercuriammoniumchlorid liefert.

Außerdem verlieren die beiden Präcipitate durch bloße Behandlung mit heissem Wasser Salmiak, indem sie als Rückstand das oben erwähnte Chlorid liefern.

Die Herren HOFMANN und MARBURG haben beide Präcipitate mit 20%iger Kalilauge im Ölbade erhitzt und gefunden, daß der gesamte Stickstoff des unschmelzbaren Präcipitates und fast ganz der des schmelzbaren in Form von Ammoniak entwickelt wird. Daraus ziehen sie den Schluss, daß in den beiden Verbindungen dem Stickstoff eine und dieselbe Funktion zukommt, wie durch die Formeln versinnlicht wird.

In Bezug auf die Vollgültigkeit des aus den erwähnten Versuchen gezogenen Schlusses kann man wohl etwas einwenden. Vor allem möchte ich bemerken, daß die Verf. bei ihren Versuchen eine äußerst konzentrierte Ätzlauge gebraucht haben, welche außerdem in großer Menge angewandt wurde und während des Versuches eine progressive Konzentration erlitten hat.

Da es sich darum handelte, festzustellen, ob in den weißen Präcipitaten mit dem Mercuriammoniumchlorid Chlorammonium verbunden war oder nicht, und da wir ferner die Konzentration der von KANE und RAMMELSBERG angewandten Kalilauge nicht kennen, so scheint es mir, daß die Verf. logischer gehandelt hätten, wenn sie vor allem das Verhalten des Mercuriammoniumchlorids gegenüber mehr oder weniger konzentrierten Ätzlauen untersucht hätten. Sie würden dann gefunden haben, daß jenes Chlorid bei Siedetemperatur von der 20%igen Kalilauge unter Bildung von Ammoniak merklich angegriffen wird. War dies einmal festgestellt worden, so hätten sie alsdann mit Laugen niederer Konzentration arbeiten und

¹ *Ann. Chem. Pharm.* 18, 135.

sich so den Versuchsbedingungen von KANE und RAMMELSBURG nähern können.

Ich habe eine Stunde lang das unschmelzbare Präcipitat mit 2%iger Kalilauge destilliert und dabei 3.61% des darin enthaltenen Stickstoffes als Ammoniak erhalten. Während einer zweiten Stunde destillierte noch so viel Ammoniak, als 0.37% Stickstoff entsprach.

In analoger Weise habe ich mit dem schmelzbaren Präcipitat in der ersten Stunde 7.76%, in der zweiten 0.30% Stickstoff in Form von Ammoniak erhalten. Der in dem unschmelzbaren Präcipitat enthaltene Stickstoff beträgt 5.57%, der in dem schmelzbaren 9.19%; daraus sieht man, daß die erhaltenen Zahlen annähernd die Hälfte resp. drei Viertel derjenigen sind, welche den in dem unschmelzbaren resp. schmelzbaren Präcipitat enthaltenen Stickstoff in Prozenten ausdrücken.

In anderen Versuchen habe ich verdünntere Kalilaugen angewandt und dabei festgestellt, daß nicht nur, wie man auch voraussehen konnte, der Konzentrationsgrad der Lösungen auf den Gang der Reaktion einen großen Einfluß ausübt, sondern auch, daß bei Siedetemperatur keine genauen Resultate erhalten werden können. Deshalb habe ich für nötig erachtet, die hier unten beschriebenen Versuche anzustellen.

Ich habe auf die Präcipitate die Wirkung von 20%iger Kalilauge bei Zimmertemperatur untersucht, nachdem ich mich aber vorher mehrfach überzeugt hatte, daß unter diesen Versuchsbedingungen das Mercuriammoniumchlorid nicht verändert wird.

Um dies festzustellen, habe ich unter einer Glasglocke und über einem bestimmten Volumen $\frac{1}{2}$ -norm. Oxalsäure eine gewisse Quantität Mercuriammoniumchlorid, welche vorher mit der Lauge gerührt war, gestellt und nach drei Tagen mittels $\frac{1}{2}$ -norm. Natronlauge festgestellt, daß kein Ammoniak sich entwickelt hatte. In ähnlicher Weise bin ich mit den beiden Präcipitaten verfahren, nur nachdem ich nach drei Tagen das entwickelte Ammoniak bestimmt hatte, habe ich die Versuchsprobe noch weitere drei Tage unter frischer titrierter Oxalsäure stehen lassen, um sicher zu sein, daß alles entweichbare Ammoniak vertrieben war. In der That, während dieser zweiten Periode habe ich nie eine Ammoniakentwicklung konstatieren können.

Mit dem weißen unschmelzbaren Präcipitat wurden sieben Versuche ausgeführt, die Mengen des als Ammoniak entwickelten Stickstoffs sind in Prozenten die folgenden:

2.89 2.83 2.70 2.87 2.80 2.75 2.85.

Der Mittelwert dieser Bestimmungen stimmt sehr gut mit der Hälfte des in dem unschmelzbaren Präcipitat enthaltenen Stickstoffes.

Gefunden:	Berechnet:
2.81 %	2.78 %

Wie KANE beobachtet hatte, bei der Behandlung mit Ätzkali bei der Siedetemperatur bleibt das Mercuriammoniumchlorid ungelöst zurück. Die Menge dieser Verbindung habe ich in zwei der oben erwähnten Versuche bestimmt und gefunden, daß sie annähernd der theoretisch verlangten Quantität gleich kommt.

Gefunden:	Berechnet:
90.14 90.99 %	92.94 %

Dieses Chlorid wurde analysiert und dabei

Gefunden:	Berechnet für $\text{Hg}_2\text{NCl.H}_2\text{O}$:
Hg = 85.68 %	85.56 %
N = 2.97 „	2.99 „

Mit dem schmelzbaren Präcipitat wurden fünf Versuche ausgeführt. Die erhaltenen Stickstoffmengen sind in Prozenten die folgenden:

6.71 7.0 6.88 7.12 6.82.

Das Mittel dieser Bestimmungen stimmt mit drei Vierteln des in dem schmelzbaren Präcipitat enthaltenen Stickstoffes überein.

Gefunden:	Berechnet:
6.91 %	6.89 %

Auch bei dieser Reaktion bildet sich Mercuriammoniumchlorid, und zwar annähernd in der von der Theorie verlangten Quantität.

Gefunden:	Berechnet:
75.50 %	76.64 %

Das erhaltene Mercuriammoniumchlorid enthielt nach der Analyse 86.06 % Quecksilber und 2.60 % Stickstoff.

Um weiter zu bestätigen, daß der Stickstoff in den weißen Präzipitaten zwei Funktionen hat, d. h. daß er als Ammoniak und als

Merkuriammoniak vorhanden ist, habe ich gedacht, die Bestimmung des ammoniakalischen Stickstoffes unter denselben Verhältnissen auszuführen wie bei den Wasseruntersuchungen. Ich habe in der That die Präcipitate mit Natriumkarbonatlösung destilliert unter Anwendung derselben Apparate wie bei der Untersuchung des Trinkwassers. Die Natriumkarbonatlösung enthielt 20 Teile krystallisiertes Salz in 100 Teilen Wasser. Bei jeder Bestimmung wurde nie weniger als 300 ccm des Reagens und nie mehr als 1 g Präcipitat angewandt. Auch bei diesen Bestimmungen wurde die Operation in zwei Phasen zerlegt, und zwar habe ich zuerst das Ammoniak bestimmt, welches während der ersten zwei Stunden von der vorgelegten $\frac{1}{2}$ -norm. Oxalsäure absorbiert war. Die Destillation wurde noch zwei weitere Stunden lang fortgesetzt, aber ich konnte in keinem Falle bestimmbare Mengen Ammoniak nachweisen.

Mit dem unschmelzbaren Präcipitat wurden vier Bestimmungen ausgeführt und folgende prozentische Werte Stickstoff erhalten:

2.74 2.97 2.74 2.84.

Nach der Destillation wurde der Rückstand filtriert; das gesammelte Merkuriammoniumchlorid entsprach annähernd der von der Theorie erforderten Quantität (berechnet 92.94, gefunden 91.57%) und hatte die richtige Zusammensetzung ($\text{Hg} = 85.58\%$, $\text{N} = 2.40\%$).

Auch mit dem schmelzenden Präcipitat wurden vier Bestimmungen ausgeführt und folgende Stickstoffmengen gefunden:

6.76 6.77 6.62 6.82.

Das gebildete Merkuriammoniumchlorid betrug 75.24%, während die Theorie 76.64% erfordert.

Die Analyse gab 86.04% Hg und 2.38% N.

Die Herren HOFMANN und MARBURG bestätigen die schon bekannte und schon oben angeführte Thatsache, daß das unschmelzbare Präcipitat durch Wasser Chlorammonium verliert und in Merkuriammoniumchlorid übergeht.

In der That, indem sie das Präcipitat zuerst mit Wasser von 60—70° digerierten und es dann mit siedendem Wasser und nachher mit Alkohol gewaschen haben, fanden sie, daß es sich in die Verbindung $\text{OHg}_2\text{NH}_2\text{Cl} (= \text{Hg}_2\text{NCl} \cdot \text{H}_2\text{O})$ umgewandelt hatte, d. h. daß es dieselbe Verbindung geliefert hatte, die KANE, RAMMELSBERG und ich durch Einwirkung des Ätzkalis und des Natriumkarbonats auf das weißse Präcipitat erhalten haben und welche RAMMELSBERG, wie

auch die Herren HOFMANN und MARBURG durch Behandlung der MILLON'schen Base mit Salzsäure dargestellt haben.

Die letztgenannten Herren vermögen nach ihren Anschauungen diese Umwandlung des unschmelzbaren Präcipitats nur durch folgende Gleichung zu interpretieren:

nach welcher ein in wässriger Lösung entstandener Körper, der außerdem noch durch Wasser gewaschen wurde, durch dasselbe Agens einer so tiefen Umwandlung, wie es die folgende ist, unterliegt:

Viel einfacher ist die Erklärung, welche RAMMELSBERG von dieser Thatsache giebt und welche durch folgende Gleichung versinnlicht wird:

Diese Erklärung ist außerdem auch in vollem Einklang mit den modernen Anschauungen über die Wirkung großer Quantitäten Wassers auf dissoziierbare Verbindungen.

Durch Behandlung des unschmelzbaren Präcipitates durch Silbernitrat haben die Herren HOFMANN und MARBURG gefunden, daß fast das ganze in ihm enthaltene Chlor in Chlorsilber übergeht. Darin sehen sie eine neue Bestätigung ihrer Anschauung, daß das Präcipitat nicht die Konstitution $\text{Hg}_2\text{NCl}.\text{ClNH}_4$ besitzt, weil sie meinen, daß wenn dies der Fall wäre, nur das Chlorammonium mit dem Silbernitrat reagieren würde und folglich das gefundene Chlor nur die Hälfte des darin enthaltenen sein sollte.

Auch in diesem Falle hätten, nach meiner Ansicht, die genannten Herren probieren sollen, ob das Mercuriammoniumchlorid der Einwirkung des Silbernitrats widersteht oder nicht. Sie hätten gefunden, daß es auch mit Silbernitrat reagiert und Chlorsilber liefert und sich so diesen Schluß erspart.

Was das schmelzbare Präcipitat betrifft, so haben HOFMANN und MARBURG verschiedene Versuche ausgeführt, aus welchen sie mit Sicherheit den Schluß ziehen, daß der Verbindung die Konstitution $\text{HgCl}_2.2\text{NH}_3$ zukommt, weil nach den Verf. der Körper eine gewisse Tendenz besitzt, sich in Sublimat und Ammoniak zu spalten.

In Bezug auf die ausgeführten Versuche will ich von der Einwirkung der Diazobenzensulfosäure sprechen, durch welche die genannten Herren eine Verbindung des Quecksilberchlorids mit zwei Molekülen Diazobenzensulfosäure, $\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{SO}_3$, erhalten haben.

Um zu beweisen, daß die Bildung dieser Verbindung die Konstitutionsformel $\text{Hg}_2\text{NCl} \cdot 3\text{CINH}_4$ nicht ausschließt, habe ich wasserhaltiges Mercuriammoniumchlorid und Chlorammonium in dem Verhältnis 1 Mol. : 3 Mol. gemischt und auf die Mischung die p-Diazobenzensulfosäure reagieren lassen, indem ich genau die Versuchsbedingungen der Herren HOFMANN und MARBURG innegehalten habe. Ich habe auch dieselbe Säure auf eine Mischung von unschmelzbarem Präcipitat und Chlorammonium, $\text{Hg}_2\text{NCl} \cdot \text{CINH}_4 + 2\text{CINH}_4$, reagieren lassen; in beiden Fällen aber erhielt ich dieselben strohgelben Prismen, welche HOFMANN und MARBURG aus dem schmelzbaren Präcipitat dargestellt haben.

Die Analyse A bezieht sich auf die aus dem Mercuriammoniumchlorid erhaltene Verbindung, die Analyse B auf die aus dem unschmelzbaren Präcipitat dargestellte, die Analyse C endlich bezieht sich auf den Körper, welcher nach HOFMANN und MARBURG dargestellt worden ist. Die Quecksilberbestimmungen sind nicht sehr gut ausgefallen, weil die Substanz nur mechanisch gereinigt werden kann.

Berechnet	Gefunden:		
für $\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{SO}_3$:	A.	B.	C.
Hg = 31.30 %	32.43	32.0	32.93 %
N = 8.76 „	8.67	8.73	8.70 „

Der Stickstoff wurde, wie HOFMANN und MARBURG bei einem Versuch es gemacht haben, durch Kochen mit Wasser in einer Kohlensäureatmosphäre entwickelt.

Den genannten Forschern ist es nicht gelungen, die soeben besprochene Verbindung aus den Komponenten direkt zu erhalten.

Ich habe 7.5 g Diazobenzensulfosäure in 200 ccm auf etwa 50° erwärmtes Wasser gelöst und zu der Lösung 5.6 g Quecksilberchlorid zugefügt, welche in 140 ccm Wasser gelöst waren. Nach kurzer Zeit schieden sich aus der Flüssigkeit schöne farblose Prismen ab, welche, stark erhitzt, mit Heftigkeit explodieren, durch die Ätzkalien gelb gefärbt werden und durch Ammoniak eine lebhafte Stickstoffentwicklung geben.

Berechnet für $\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{SO}_4$:

Hg = 31.30 %

N = 8.76 „

Gefunden:

31.69 31.57 %

8.89 %

Das so entstandene Produkt ist also mit der Verbindung von HOFMANN und MARBURG identisch.

Zu Gunsten der Konstitutionsformel $\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ und der Tendenz des schmelzbaren Präcipitates, sich in Sublimat und Ammoniak zu zersetzen, wird von HOFMANN und MARBURG die Thatsache angeführt, daß das schmelzbare Präcipitat mit Leichtigkeit von verdünnter Schwefelsäure, Salpetersäure, ja auch Essigsäure aufgenommen wird, was für die Salze der MILLON'schen Base nicht stattfindet. In der That, das Mercuriammoniumchlorid kann mit den genannten (10%igen) Säuren unverändert mehrere Tage hindurch in Berührung stehen, auch wenn es frisch bereitet war oder noch feucht angewandt wurde. Fügt man aber zu den Säuren etwas Chlorammonium hinzu, so sieht man die Lösung nach kurzer Zeit vollständig werden. Es ist folglich die Anwesenheit des Chlorammoniums, welche das Löslichwerden des Mercuriammoniumchlorids und des schmelzbaren Präcipitates verursacht.

Unter den vielen Thatsachen, welche zu Gunsten der Formeln von RAMMELSBURG sprechen, finden sich noch die folgenden:

1. Das unschmelzbare Präcipitat geht durch Erhitzen mit Salmiaklösung in das schmelzbare über.

2. Das vor kurzem dargestellte Mercuriammoniumchlorid geht bei gewöhnlicher Temperatur durch eine 8%ige Salmiaklösung in schmelzbares Präcipitat über.

Es ist wahr, daß bei diesen Reaktionen auch die von mir beschriebene Umsetzung

vor sich geht, aber nichtsdestoweniger findet auch die Bildung von $\text{Hg}_2\text{NCl} \cdot 3\text{ClNH}_4$ durch Addition von Chlorammonium zu dem schmelzbaren Präcipitat und zum Mercuriammoniumchlorid statt.

Man könnte einwenden, daß das schmelzbare Präcipitat nicht die Konstitution $\text{Hg}_2\text{NCl} \cdot 3\text{NH}_4\text{Cl}$ besitzen kann, weil es in sich die nötigen Elemente enthalten würde, damit die letzt angeführte Umsetzung vor sich gehen kann. Es könnte sich deshalb nicht einmal bilden, um so mehr als es stets bei Anwesenheit eines Überschusses von Chlorammonium dargestellt wird.

Was seine Bildung anbelangt, ist zu bemerken, daß es immer auch bei Anwesenheit einer größeren Menge Ammoniak entsteht, welches die obige Umsetzung verhindert, solange es vorhanden ist. In der That, wenn man die Verbindung durch Einwirkung von Ammoniak auf eine mit einer starken Menge Salmiak versetzte Sublimatlösung darstellt und die Masse in dünner Schicht über Schwefelsäure stehen läßt, so sieht man, daß nach einigen Tagen, wenn die Masse nicht sehr groß war, das Präcipitat vollständig verschwunden ist. Auch wenn bei der Darstellung der Verbindung, durch Lösen von gelbem Quecksilberoxyd in siedender Salmiaklösung, die Erhitzung der Flüssigkeit so lange getrieben wird, bis sich kein Ammoniak mehr entwickelt, so findet beim Erkalten keine Abscheidung von schmelzbarem Präcipitat statt. In beiden Fällen wird das anwesende Ammoniak und dasjenige, welches sich bei der Reaktion bildet, nach und nach entfernt, und die besprochene Umsetzung kann alsdann vor sich gehen.

In trockenem Zustande hält sich das schmelzbare Präcipitat lange unverändert; in Berührung mit Wasser aber, auch bei gewöhnlicher Temperatur, tritt sofort eine alkalische Reaktion ein, die von einer Ammoniakentwicklung herrührt. Die Zersetzung durch das Wasser ist aber auch bei Siedetemperatur keine vollständige. Ich habe während 4 Stunden eine Suspension von schmelzbarem Präcipitat in Wasser erhitzt und dabei nur 2.71% resp. 3.09% Stickstoff in Form von Ammoniak erhalten, während die Substanz 9.18% N enthielt.

Auch eine Mischung von Merkuriammoniumchlorid und Salmiak in dem Verhältnis $\text{Hg}_2\text{NCl} \cdot \text{H}_2\text{O} : 3\text{NH}_4\text{Cl}$ verhält sich gegenüber dem Wasser genau wie schmelzbares Präcipitat.

Bei gewöhnlicher Temperatur wird nur eine kleine Menge Ammoniak frei, beim Sieden habe ich 3.17% N als Ammoniak erhalten.

Das gleiche Verhalten des schmelzbaren Präcipitates und der erwähnten Mischung gegenüber Wasser spricht nach meiner Ansicht entschieden für die RAMMELSBERG'sche Auffassung.

Aus den bis jetzt mitgeteilten Betrachtungen geht mit Sicherheit hervor, daß das unschmelzbare Präcipitat durch Behandlung mit solchen Reagentien, welche die Ammoniaksalze, aber nicht das Merkuriammoniumchlorid zerlegen können, die Hälfte seines Stickstoffes in Form von Ammoniak verliert, indem es die theoretische

Menge Merkuriammoniumchlorid hinterläßt. Sein Verhalten stimmt folglich mit der Formel $\text{Hg}_2\text{NCl} \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$.

Das schmelzbare Präcipitat verliert unter denselben Bedingungen drei Viertel seines Stickstoffes als Ammoniak und hinterläßt die für die Formel $\text{Hg}_2\text{NCl} \cdot 3\text{NH}_4\text{Cl}$ berechnete Menge Merkuriammoniakchlorid.

Das scheint mir zu genügen, um zu dem Schluß zu gelangen, daß die für die weißen Präcipitate von RAMMELSBURG vorgeschlagene Konstitution richtig ist.

II.

Die Herren HOFMANN und MARBURG nehmen für die MILLON'sche Base die Formel

nicht an, obschon die wasserärmeren Produkte $3\text{Hg}_2\text{NOH} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Hg}_2\text{NOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, Hg_2NOH (RAMMELSBURG) bekannt sind, sondern nach ihnen wäre die Konstitution der Base durch die Formel

ausgedrückt. Sie nehmen folglich auch nicht die Existenz von Salzen des Typus Hg_2NX an; die Salze der MILLON'schen Base würden die Konstitutionsformel

besitzen und sich durch Substitution des Ammoniumhydroxyls durch den Säurerest und durch Wasserabspaltung aus den zwei Quecksilberhydroxylen bilden.

Dem Anschein nach wäre es wahrscheinlicher, daß aus einer so komplizierten Base, welche die von den erwähnten Forschern gegebene Formel besitzen würde, sich Salze von der Formel

bilden würden, weil die im Quecksilber gebundenen Hydroxyle einen ausgesprochen basischen Charakter besitzen. So ist z. B. das Phenyl-

merkurihydrat eine so energische Base, daß es die Kohlensäure der Luft absorbiert.¹ Um ihre Ansichten zu bestätigen, haben die Herren HOFMANN und MARBURG die Salze studiert, welche die MILLON'sche Base durch Salzsäure, Salpetersäure und Bromwasserstoffsäure liefert.

Das erste dieser Salze ist mit der Verbindung, welche sie aus dem unschmelzbaren Präcipitat durch Wasser bei 60—70° erhalten haben, identisch; es kann aber die von RAMMELSBERG vorgeschlagene Konstitution nicht besitzen, weil es, bei 125° in einem Strome trockenen Ammoniaks erhitzt, kein Wasser verliert, was nur bei 180° unter Entwicklung von Quecksilberdämpfen stattfindet. Durch dieses Verhalten scheint ihnen die Formel $\text{OHg}_2\text{NH}_2\text{Cl}$ gut begründet.

Man muß aber bemerken, daß RAMMELSBERG das Salz entwässern konnte und daß er annähernd die richtige Menge Wasser gefunden hat (3.44 statt 3.85 %). Wenn man aber auch diese Beobachtung beiseite läßt, so ist doch der Befund der Herren HOFMANN und MARBURG nicht sehr beweiskräftig, weil man viele Substanzen kennt, bei welchen das Konstitutionswasser an Zersetzungen oder Umwandlungen teilnimmt. Es ist allgemein bekannt, daß es durch bloße Erhitzung nicht möglich ist, zu beweisen, daß die Verbindung $\text{MgCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Wasser enthält, da sie beim Erhitzen Salzsäure abgibt.

Die Verbindungen, welche HOFMANN und MARBURG aus der MILLON'schen Base durch Salpetersäure erhalten haben, hätte, nach den Analysen der Verfasser, die Zusammensetzung $\text{OHg}_2\text{NH}_2\text{NO}_3$ und nicht Hg_2NNO_3 . Die mitgeteilten Zahlen sind die folgenden:

Berechnet		Gefunden:
für $\text{OHg}_2\text{NH}_2\text{NO}_3$:	für Hg_2NNO_3 :	
Hg = 80.97 %	84.04 %	82.14 %
H ₂ O = 3.63 „	— „	2.27 „ ²

Aus diesen Zahlen sieht man leicht, daß die Menge des gefundenen Quecksilbers mit keiner Formel stimmt. Warum haben nun die Verfasser, welche in der Verbindung kein Wasser annehmen, das Wasser doch berechnet und ihre Resultate nicht in der folgenden Form mitgeteilt?:

Berechnet:	Gefunden:
Hg = 80.97 %	82.14 %
H = 0.40 „	2.27 „

¹ R. OTTO, *Journ. pr. Chem.* (1870) [2] 1, 179.

² Durch Verbrennen im Rohre bestimmt.

Die gefundene Menge Wasserstoff ist annähernd die Hälfte der theoretischen; dieselbe Menge gehört zu den Beobachtungsfehlern, die man bei den Elementaranalysen gewöhnlich macht. Ich habe seiner Zeit¹ das Mercuriammoniumnitrat durch Fällen einer verdünnten Lösung von Quecksilberniträt mittels eines kleinen Überschusses von Ammoniak erhalten. Nach dem Waschen mit siedendem Wasser gab das Salz für die Formel Hg_2NNO_3 gut stimmende Zahlen:

Berechnet:	Gefunden:
Hg = 84.04 %	83.65 %
N_2O_5 = 11.34 „	11.54 „
N = 2.94 „	2.94 „ ²

Ich habe ferner dasselbe Nitrat erhalten,³ als ich eine komplexe, von HIRZEL beschriebene⁴ Verbindung darzustellen versuchte. HIRZEL hatte seine Verbindung durch Behandlung des gelben Quecksilberoxyds mit einer Lösung von Ammoniumnitrat und durch Waschen mit siedendem Wasser erhalten.

Das von mir dargestellte Produkt lieferte bei der Analyse folgende Zahlen:

Hg = 83.96 %	N_2O_5 = 11.60	N = 2.90 %.
--------------	--------------------------------	-------------

Aus dem Gesagten darf man wohl schließen, daß das von HOFMANN und MARBURG studierte Nitrat nicht rein war.

Gelegentlich der Besprechung des aus der MILLON'schen Base durch Bromwasserstoffsäure dargestellten Bromids sprechen die erwähnten Forscher von dem von mir bereiteten Mercuriammoniumbromid, geben aber nicht die von mir befolgten Darstellungsmethoden; hingegen sagen sie, daß ich das Salz durch Behandlung einer Quecksilberbromidlösung durch Ammoniak und langes Waschen des Niederschlages mit Wasser bereitet habe, was nicht richtig ist. In meiner Abhandlung,⁵ welche die Verfasser auch zitieren, habe ich gesagt, daß man auf diese Weise ursprünglich vielleicht eine dem unschmelzbaren Präcipitat analoge Verbindung, $\text{Hg}_2\text{NBr} \cdot \text{BrNH}_4$, erhält, welche durch Waschen nach und nach Bromammonium verliert, bis sie mit

¹ *Gazz. Chim. Ital.* **20**, 489.

² Durch die Bromammoniummethode bestimmt.

³ *Gazz. Chim. Ital.* **20**, 491.

⁴ GMELIN, *Anorg. Chem.* **3**, 847.

⁵ *Gazz. Chim. Ital.* **19**, 512.

aller Wahrscheinlichkeit in Merkuriammoniumbromid umgewandelt ist. Die von mir befolgten Darstellungsmethoden sind aber auf Seite 515 des angegebenen Bandes mitgeteilt. Ich habe gesagt, daß ich das Salz durch Zersetzung der Verbindung $4\text{Hg}_2\text{NBr} \cdot 5\text{BrNH}_4$ mit Kali- oder Natronlauge und direkt aus der MILLON'schen Base durch Bromwasserstoffsäure dargestellt habe.

Die Analysen des nach der ersten Methode dargestellten Produktes gaben folgende Zahlen:

$$\text{Hg} = 81.05 \% \quad \text{Br} = 15.94 \quad 15.31 \% \quad \text{N} = 2.61 \%.$$

Mit dem aus der MILLON'schen Base dargestellten Salz habe ich dagegen die Zahlen

$$\text{Hg} = 81.14 \% \quad \text{Br} = 16.45 \% \quad \text{N} = 2.82 \%.$$

erhalten, während für die Formel Hg_2NBr die folgende Berechnung sich ergibt:

$$\text{Hg} = 80.97 \% \quad \text{Br} = 16.19 \% \quad \text{N} = 2.83 \%.$$

HOFMANN und MARBURG haben für ihre Verbindung erhalten:

$$\text{Hg} = 78.23 \quad 79.0 \% \quad \text{Br} = 15.15 \% \quad \text{H} = 0.33 \%$$

und gaben ihr die Formel $\text{OHg}_2\text{NH}_2\text{Br}$, für welche man berechnet:

$$\text{Hg} = 78.12 \% \quad \text{Br} = 15.62 \% \quad \text{H} = 0.39 \%.$$

Auch bei dieser Verbindung haben sie ^xden Wasserstoff durch die Methode der Elementaranalyse bestimmt; es gelten folglich auch für diesen Fall die Bemerkungen, die ich bei der Besprechung des Nitrats gemacht habe. Ich bin der Meinung, daß auch das untersuchte Bromid keine reine Verbindung darstellt.

III.

Nachdem ich bewiesen habe, daß die Behauptung der Herren HOFMANN und MARBURG in Bezug auf die Nichtexistenz der Salze von dem Typus Hg_2NX nicht richtig sein kann, könnte ich mich einer Besprechung jenes Teiles der Arbeit der Verfasser, welcher von der Reaktion zwischen den Merkuriammoniumsalzen und den Ammoniumchlorid, -Bromid und -Jodid handelt,

wo X, Cl, Br oder J bedeutet, enthalten. Diese Reaktion wurde auch von mir studiert und darauf gründete ich eine quantitative

Bestimmungsmethode des an Quecksilber gebundenen Stickstoffes.¹ Ich erlaube mir jedoch darüber einige Bemerkungen.

Die mehrfach erwähnten Forscher verkennen die Nützlichkeit dieser analytischen Methode und, um dies zu beweisen, zeigen sie, daß die Reaktion zwischen dem Bromammonium und dem weissen unschmelzbaren Präcipitat sowohl bei Annahme der Konstitutionsformel von RAMMELSBURG, $\text{Hg}_2\text{NCl} \cdot \text{ClNH}_4$, als bei Anwendung ihrer Formel Hg_2NHgCl quantitativ identisch ist.

Mir scheint, daß dies nur die Teilbarkeit der Formel von RAMMELSBURG durch zwei beweist und weiter nichts, so daß die von mir vorgeschlagene Methode bis dahin, wo die Nichtexistenz der Verbindungen Hg_2NX wirklich mit Sicherheit bewiesen ist, ein bequemes und genaues Hilfsmittel bleiben wird, um den an Quecksilber gebundenen Stickstoff zu bestimmen, wie auch um das an Stickstoff gebundene Quecksilber zu bestimmen, wie ich mit meinen Schülern gezeigt habe.²

Ich kann nicht begreifen, in welchem Zusammenhang die Einwirkung des Bromammoniums auf die Dimerkuri ammoniumverbindungen mit dem Versuch steht, welchen die Verfasser angestellt haben, um zu zeigen, daß das Quecksilberoxyd sowohl bei Siedetemperatur als bei gewöhnlicher das in Wasser gelöste Bromammonium nach der Gleichung

zersetzt wird. Nur wenn in den Merkuriammoniumverbindungen Konstitutionssauerstoff in dem Verhältnis $\text{O}:\text{Hg}=16:200$ enthalten wäre, könnte ich mir die Sache einigermaßen erklären. Es war übrigens schon bekannt,³ daß das Quecksilberoxyd die löslichen Haloidsalze zersetzt, indem es die Base in Freiheit setzt. Die Verfasser hätten somit nichts neues bewiesen, und doch gerade in dem von den Verfassern untersuchten Fall findet etwas statt, was dieselben übersehen haben.

Die Reaktion ist nicht so einfach, wie man nach dem Endprodukte glauben könnte. Wenn die Herren HOFMANN und MARBURG nur wenige Augenblicke die Bromammoniumlösung mit dem Quecksilber-

¹ *Gazz. Chim. Ital.* 1. c.

² *Gazz. Chim. Ital.* 24 (b), 453; 25 (a), 397; 26 (b), 62, 66, 68, 70, 73, 75; 27 (a), 571; 27 (b), 126, 128.

³ OSTWALD, „Grundlage der anal. Chemie“ (1894), S. 145.

oxyd zum Sieden erhitzt hätten, so hätten sie aus der filtrierten Lösung sich eine schöne weifse, anscheinend in Rhomboëdern krystallisierende Verbindung abscheiden sehen, welche die von mir beschriebene¹ Verbindung $\text{Hg}_2\text{NBr} \cdot 3\text{BrNH}_4$ darstellt. Diese Verbindung entspricht dem schmelzbaren Präcipitat; sie verliert in der Kälte durch 20%ige Kalilauge oder in der Siedehitze durch Natriumkarbonat drei Viertel ihres Stickstoffes als Ammoniak, indem Mercuriammoniumbromid zurückbleibt.

Sie hätten auch beobachten können, dafs das Quecksilberoxyd sich durch Digestion bei gewöhnlicher Temperatur mit einer konzentrierten Bromammoniumlösung nach kurzer Zeit in ein mikrokrySTALLINISCHES Pulver umwandelt, welches ebenfalls die Zusammensetzung $\text{Hg}_2\text{NBr} \cdot 3\text{BrNH}_4$ besitzt.

Das Bromammonium liefert also in Berührung mit dem Quecksilberoxyd zuerst Mercuriammoniumbromid,

welches dann mit dem Bromammonium sich verbindet, um das Doppelsalz $\text{Hg}_2\text{NBr} \cdot 3\text{NH}_4\text{Br}$ zu liefern. Natürlich übt das Bromammonium seine zersetzende Wirkung auf das Mercuriammoniumbromid nach der Gleichung

und diese Zersetzung kann vollständig werden, wenn das gebildete Ammoniak aus dem Reaktionsmedium entfernt wird. Die von den Herren HOFMANN und MARBURG studierte Reaktion zwischen dem Bromammonium und dem Quecksilberoxyd ist in Bezug auf die Produkte eine bekannte Sache, sie bietet jedoch neue und sehr interessante Einzelheiten über den Gang der Reaktion selbst, Einzelheiten, welche die genannten Forscher entweder nicht beobachtet oder beiseite gelassen haben.

Zusammenfassung.

Aus dem im vorstehenden Gesagten kann man den Schluß ziehen, dafs die Thatsachen die Theorie bestätigen, nach welcher nur ein einziger Typus von Mercuriammoniumsalzen, und zwar $\text{Hg}_2\text{N-X}$, angenommen wird. Diese Salze leiten sich von dem Hydroxyd Hg_2NOH ab und geben besonders leicht mit den Ammoniumsalzen komplexe Verbindungen, wie die weifsen Präcipitate

¹ *Gazz. Chim. Ital.* 19, 516.

und die anderen Doppelsalze

Die Herren HOFMANN und MARBURG finden diese Formeln unnötig kompliziert. Nach ihren Ansichten würde man jedoch den Vorteil der Einfachheit nicht haben, da man drei Typen von Merkuriammoniumsalzen annehmen müßte:

während die Verbindungen Hg_2NX wie Hg_2NCl ; Hg_2NBr , Hg_2NJ , Hg_2NNO_3 und andere keinen Platz haben würden.

¹ *Gazz. Chim. Ital.* **19**, 514—516 und **20**, 485.

² $= \frac{1}{2}(\text{Hg}_2\text{NX} \cdot \text{NH}_4\text{X})$.

³ $= \frac{1}{2}(\text{Hg}_2\text{NX} \cdot 3\text{NH}_4\text{X})$.

⁴ $= \text{Hg}_2\text{NX} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Parma, Pharmaceutisch-chemisches Laboratorium der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 19. Juli 1899.