Die Einwirkung von Ammoniak auf Merkuronitrat.

Von

HARIDAS SAHA und KUMUD NATH CHOUDHURI.¹

Nach der Untersuchung über die Einwirkung von Ammoniak auf Merkurochlorid² begannen wir die Reaktion zwischen Ammoniak und Merkuronitrat zu untersuchen. Wir fanden wie in dem früheren Falle, daß bei Behandlung von Merkuronitrat mit starkem Ammoniak (spez. Gew. 0.895) das ammoniakalische Filtrat beim Verdünnen mit Wasser einen weißen und mit Schwefelwasserstoff einen schwarzen Niederschlag liefert, woraus hervorgeht, daß ein Teil der Quecksilberverbindung in dem ammoniakalischen Filtrat vorhanden ist. Es wurde auch beobachtet, daß in dem Glase, in welchem die Reaktion stattfand, feine Kügelchen von Quecksilber zurückblieben, die sich zu sehr großen Kugeln vereinigten, wenn das Glas eine Zeitlang im Dampfbade erwärmt wurde. Dies beweist direkt und sehr bündig, daß die schwarze Substanz aus Merkurosalzen und Ammoniak freies Quecksilber enthält. Bisher ist die Gegenwart von freiem Quecksilber indirekt durch Goldchlorid oder metallisches Gold bewiesen worden.

Das Quecksilber im ammoniakalischen Filtrat von Merkuronitrat wurde bestimmt, wobei man die Hälfte des im Merkuronitrat vorhandenen Quecksilbers fand. Bei einem Versuch enthielt das ammoniakalische Filtrat 36.8% Quecksilber vom Gewicht des angewandten Merkuronitrats, während in diesem theoretisch 71.42% vorhanden sind. Der geringe Unterschied war darauf zurückzuführen, daß die benutzte Probe von Merkuronitrat etwas Merkuridnitrat enthielt, obwohl das reinste Präparat von MERCK verwendet wurde. Dies ergab sich daraus, daß in dem Filtrat, das man bei Behandlung einer Probe mit Kochsalzlösung erhielt, Schwefelwasserstoff einen schwarzen Niederschlag lieferte. Das Merkuroquecksilber der Probe bestimmte man als Hg_2Cl_2 , und zwar fand man 69.39% anstatt des theoretischen Wertes 71.42%. Es ist hier zu

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

² *Z. anorg. Chem.* **67** (1910), 357.

erwähnen, daß der weiße Niederschlag von Merkurinitrat und Ammoniak in starkem Ammoniak löslich ist. Diese Tatsache, sowie die in der früheren Mitteilung erwähnte zeigt deutlich, daß BARFOED¹ nicht berechtigt war, die Ansicht zu vertreten, daß die schwarze Substanz aus Merkurosalzen und Ammoniak nur die Hälfte des Quecksilbers im freien Zustand enthalte. Hier sowohl wie beim Merkurochlorid hängt die Menge des freien Quecksilbers in der schwarzen Substanz von der Konzentration des benutzten Ammoniaks und von der Art des Auswaschens ab; und in diesem besonderen Falle beim Merkurinitrat besteht der schwarze Niederschlag dieses Salzes mit überschüssigem Ammoniak vollständig aus freiem Quecksilber.

Das Filtrat von Merkurinitrat und überschüssigem Ammoniak wurde im Vakuum über konzentrierter Schwefelsäure eingedampft, wobei man ein weißes, nicht kristallisiertes Pulver erhielt. Man wusch es sorgfältig mit destilliertem Wasser und trocknete es über Calciumchlorid. Dies trockene Pulver erhitzte man dann im Dampfbad, wobei es aber keinen Gewichtsverlust erlitt. Beim Erhitzen im trockenen Reagenzglas zersetzte es sich plötzlich explosionsartig unter Entwicklung von roten nitrosen Dämpfen und Ammoniak; ein gelber Rückstand hinterblieb. Etwas Quecksilbersublimat wurde gleichfalls erhalten. Dies weiße Pulver scheint eine sehr stabile Verbindung zu sein, denn sie unterliegt nur sehr geringer Zersetzung bei mehrtägigem Kochen mit starker Kalilauge. Eine sorgfältige quantitative Analyse zeigte die folgende prozentische Zusammensetzung dieses weißen Pulvers.

	1.	2.
Hg	78.31 %	78.09 %
N	5.82	5.75
H	0.63	0.555
O (durch Differenz)	15.24	15.61
(NO ₃)	11.82	12.28

Diese Zahlen entsprechen der empirischen Formel $N_2Hg_2H_4O_5$, aus der sich die folgenden theoretischen Werte berechnen:

$$\begin{aligned}
 \text{Hg} &= 78.12\% \\
 \text{N} &= 5.46\% \\
 \text{H} &= 0.78\% \\
 \text{O} &= 15.62\% \\
 (\text{NO}_3) &= 12.19\%
 \end{aligned}$$

¹ *Journ. Chem. Soc.*, Abstr. 1889.

C. BARFOED, der zuerst die Einwirkung von Ammoniak auf Merkurosalze untersuchte, gab dem schwarzen Niederschlag aus Merkuronitrat und Ammoniak die Formel $3\text{Hg} + 2(\text{NH}_2\text{HgNO}_3) \cdot \text{HgO}$;¹ für den zweiten Bestandteil dieses Gemisches berechnen sich die folgenden theoretischen Werte:

$$\begin{aligned}\text{Hg} &= 77.72\% \\ \text{N} &= 7.24 \, ,, \\ \text{H} &= 0.51 \, ,, \\ \text{O} &= 14.57 \, ,, \\ (\text{NO}_3) &= 16.06 \, ,, \end{aligned}$$

Die Mengen von Stickstoff, NO_3 und Sauerstoff in dem zweiten Bestandteil dieses schwarzen Niederschlages — nach der Auffassung von BARFOED — sind ganz anders als in dem weißen Stoff, den wir aus dem gleichen schwarzen Niederschlag durch starkes Ammoniak isolieren konnten. Es ist zu bemerken, daß BARFOED, wenngleich er dem schwarzen Niederschlag die angegebene Zusammensetzung erteilte, doch den zweiten Bestandteil dieses Gemisches in reinem Zustand nicht isoliert zu haben scheint. Wir sind deswegen der Meinung, daß er nicht ganz berechtigt war zu behaupten, daß der zweite Bestandteil dieses schwarzen Niederschlages aus Merkuronitrat $2(\text{NH}_2\text{Hg} \cdot \text{NO}_3) \cdot \text{HgO}$ wäre.

Experimentelles.

Die verschiedenen Bestandteile des weißen Pulvers aus dem ammoniakalischen Filtrat von Merkuronitrat und Ammoniak wurden folgendermaßen bestimmt: Quecksilber bestimmte man als HgS in kalter salzsaurer Lösung; NO_3 durch Oxydation einer gegebenen Menge von reinem Eisendraht in Salzsäure und Zurücktitrieren des überschüssigen Ferroeisens mit $\frac{1}{10}$ -norm. Kaliumbichromatlösung; den Gesamtstickstoff ermittelte man nach DUMAS und den Wasserstoff durch Verbrennung in einem Sauerstoffstrom, worauf man besondere Sorgfalt darauf verwendete, daß in das Chlorcalciumrohr kein Quecksilber hineinkam.

I. Vers.	(1)	0.2154 g Substanz gaben	0.1957 g HgS .
	(2)	0.1766 g „ „	0.16 g HgS .
II. „	(1)	0.2212 g „ „	11.8 ccm feuchten Stickstoff bei 26° u. 748 mm.
	(2)	0.1892 g „ „	10 ccm feuchten Stickstoff bei 26° u. 746 mm.

¹ *Journ. Chem. Soc.*, Abstr. 1889; *Journ. prakt. Chem.* [2] 39 201.

- III. Versuch (1) 0.4749 g Substanz gaben 0.0272 g Wasser.
 (2) 0.4864 g „ „ 0.0246 g „
 IV. „ (1) 0.2866 g „ „ oxydierten 0.092 g Ferroeisen.
 (2) 0.2736 g „ „ „ 0.0914 g „

Schlussfolgerungen.

Die beschriebene Untersuchung zeigt, daß die schwarze Substanz aus Merkuronitrat und Ammoniakflüssigkeit ein Gemisch von metallischem Quecksilber und einer weißen Substanz der empirischen Formel $N_2Hg_2H_4O_5$ ist und daß demnach die Formel $2(NH_2Hg.NO_3)HgO$, die BAREOED dem zweiten Bestandteil des schwarzen Niederschlages beigelegt hat, nicht richtig ist. Überdies kann der schwarze Niederschlag nicht immer die Hälfte seines Quecksilbers in freiem Zustand enthalten, wie derselbe Forscher annimmt, da diese zweite Komponente in starkem Ammoniak reichlich löslich ist.

Eastern Bengal und Assam, Indien, Chemical Laboratory, Dacca College.

Bei der Redaktion eingegangen am 15. Mai 1911.