

Reaktionen in flüssigem Ammoniak.

Von

EDWARD CURTIS FRANKLIN.¹

Mit 3 Figuren im Text.

Einleitung.

Der ausgesprochene Parallelismus zwischen den allgemeinen Eigenschaften des flüssigen Ammoniaks und des Wassers ist vom Verfasser und seinen Mitarbeitern in früheren Mitteilungen betont worden.² Unter den verschiedenen Lösungsmitteln ist das Wasser charakterisiert durch seinen hohen Siedepunkt, hohe spezifische Wärme, hohe Verdampfungs- und Schmelzwärme, ferner durch hohen kritischen Druck und kritische Temperatur, grofse Assoziation im flüssigen Zustande, hohe Dielektrizitätskonstante, geringe Konstante der Siedepunkterhöhung, sowie durch die Fähigkeit, sich mit Salzen als Kristallwasser zu vereinigen; schliesslich durch seine grofse lösende Kraft und dadurch, dafs es, mit alleiniger Ausnahme der Blausäure, das stärkste bekannte Ionisationsmittel ist. Wässrige Lösungen von Salzen sind demnach im allgemeinen ausgezeichnete Leiter der Elektrizität.

Von allen bekannten Lösungsmitteln nähert sich das Ammoniak am meisten dem Wasser in all diesen Eigenschaften, die ihm seine einzigartige Stellung unter den Lösungsmitteln verleihen. Der Siedepunkt von flüssigem Ammoniak liegt zwar bei 33.6 unter Null; trotzdem erscheint er anormal hoch im Vergleich mit den Siede-

¹ Aus dem Manuskript des Verf. ins Deutsche übertragen von J. KOPPEL.

² FRANKLIN und KRAUS, *Am. Chem. Journ.* **20** (1898), 820 u. 836; **21** (1899), 8; **23** (1900), 277. — FRANKLIN und STAFFORD, *Am. Chem. Journ.* **28** (1902), 83.

punkten solcher Substanzen wie Methan, Äthylen, Schwefelwasserstoff, Phosphorwasserstoff, Arsenwasserstoff, Chlorwasserstoff usw.¹

Die spezifische Wärme von flüssigem Ammoniak und die Schmelzwärme des festen sind gröfser als diese Konstanten beim Wasser, während seine Verdampfungswärme mit alleiniger Ausnahme des Wassers die höchste von allen bekannten Flüssigkeiten ist. Die kritische Temperatur liegt anormal hoch, während der kritische Druck, die charakteristischere Konstante, höher ist, als bei irgendeiner anderen Flüssigkeit, Wasser ausgenommen. Ammoniak ist eine assoziierte Flüssigkeit, deren Dielektrizitätskonstante ziemlich groß ist, wenngleich viel geringer als die des Wassers. Seine Konstante der Siedepunktserhöhung ist die geringste von allen Flüssigkeiten, nämlich 3.4, während diese Gröfse für Wasser 5.2 beträgt. In bezug auf die Fähigkeit, sich mit Salzen als Kristallammoniak zu vereinigen, kommt es dem Wasser gleich oder übertrifft es vielleicht noch. Als Lösungsmittel für Salze steht es hinter Wasser zurück, obwohl einige Verbindungen, z. B. Silberjodid sich viel reichlicher in Ammoniak als in Wasser lösen; die Lösefähigkeit für Kohlenstoffverbindungen des ersteren übertrifft bei weitem die des letzteren. Schließlich zeigt das flüssige Ammoniak im hohen Grade die Eigenschaft eines ionisierenden Lösungsmittels, da die verdünnteren Ammoniaklösungen sogar bessere Leiter für Elektrizität sind als wässrige Lösungen gleicher Konzentration.

Es ist vielleicht nützlich hinzuzufügen, dafs, abweichend vom Verhalten des Wassers, flüssiges Ammoniak oberhalb seines Gefrierpunktes kein Maximum der Dichte zeigt.

¹ Der anormal hohe Siedepunkt von flüssigem Fluorwasserstoff, seine offenbar vorhandene Assoziation, selbst im gasförmigen Zustande, seine Fähigkeit zur Vereinigung mit Fluoriden und die Tatsache, dafs nach Moissan eine Lösung von Kaliumfluorid in Fluorwasserstoff ein guter Leiter der Elektrizität ist, haben den Verfasser zu der Annahme geführt, dafs flüssiger Fluorwasserstoff mit Wasser und flüssigem Ammoniak zusammen als ausgezeichnetes elektrolytisches Lösungsmittel zu betrachten sei.

Einige vorläufige Versuche, die vor einigen Jahren mit Fluorwasserstoff ausgeführt wurden, haben gezeigt, dafs es ein gutes Lösungsmittel ist. Kaliumfluorid, Natriumfluorid, Kaliumchlorid, Natriumbromid, Natriumnitrat, Natriumchlorat, Kaliumbromat, Acetamid, Harnstoff und Kaliumsulfat sind reichlich darin löslich. Silbercyanid, Baryumfluorid und Kupferchlorid scheinen in gewissem Grade löslich zu sein, während Calciumfluorid, Kupfersulfat, Kupfernitrat, Ferrochlorid, Merkurioxyd, Bleifluorid und metallischen Magnesium unlöslich sind.

Umsetzungsreaktionen zwischen den gewöhnlichen Salzen, Säuren und Basen im flüssigen Ammoniak.

Reaktionen zwischen Salzen. Die soeben auseinandergesetzte allgemeine Ähnlichkeit zwischen Ammoniak und Wasser führte FRANKLIN und KRAUS zu der Untersuchung, ob die gewöhnlichen Umsetzungsreaktionen in jenem Lösungsmittel ebenso verlaufen wie in diesem. Das war der Fall;¹ jedoch zeigte sich der interessante Unterschied, daß als Resultat von Abweichungen der Löslichkeitsreihenfolge in Ammoniak von der in Wasser viele Reaktionen in jenem Lösungsmittel eintreten, die in diesem nicht stattfinden, oder daß sie in den beiden Lösungsmitteln nach verschiedenen Richtungen verlaufen. Als Beispiel mag die Abscheidung der Sulfide der alkalischen Erden als weiße Niederschläge erwähnt werden, die eintritt, wenn Lösungen dieser Salze und Ammoniumsulfid zusammengebracht werden; hierher gehört auch die Fällung von Calciumchlorid beim Vermischen der Lösungen von Natriumchlorid und Calciumnitrat in Ammoniak.

Reaktionen zwischen Basen und Säuren. Soweit solche Verbindungen geprüft sind, lösen sich Metalloxyde oder Hydroxyde in flüssigem Ammoniak nicht. Andererseits lösen sich viele Säuren, sowohl Sauerstoff- als Halogensäuren, natürlich in Form ihrer Ammoniumsalze,² reichlich in Ammoniak. Diese Säurelösungen zeigen eine entschiedene Säureeigenschaften, nämlich die folgenden:

1. Sie entfärben Ammoniaklösungen des Phenolphthaleins, die durch Zusatz einer geringen Menge Basis alkalisch gemacht sind.³

2. Lösungen von Ammonsalzen in Ammoniak lösen Natrium, Kalium, Calcium und Magnesium unter Entwicklung von Wasserstoff und Bildung der entsprechenden Metallsalze auf, nach der allgemeinen Gleichung



3. Manche metallische Oxyde und einige basische Salze, die an und für sich alle in Ammoniak unlöslich sind, werden von

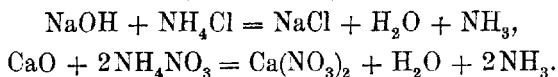
¹ *Am. Chem. Journ.* **21** (1899), 1.

² Die sauren Eigenschaften der Ammoniaklösungen von Ammoniumsalzen legen den Gedanken nahe, daß in analoger Weise in wässrigen Lösungen das Wasserstoffion mit Wasser zu OH_3 vereinigt sein mag.

³ Es erscheint kaum notwendig, die Tatsache zu betonen, daß die Verbindung „Ammoniak“ keine Basis ist und daß es infolgedessen nichts Überraschendes hat, wenn die trockene Flüssigkeit auf Phenolphthalein lediglich lösend wirkt.

Lösungen der Ammoniumsalze aufgenommen. So z. B. fand DRIVERS, daß Natriumhydroxyd, Kaliumhydroxyd und die Oxyde von Kobalt, Kupfer, Blei, Magnesium, Quecksilber, Kadmium und Zink in den Ammoniaklösungen von Ammonnitrat löslich sind, während der Verfasser diese Ergebnisse bestätigt hat und auch die Löslichkeit von Kaliumhydroxyd in den Ammoniaklösungen anderer Ammoniumsalze als Nitrat feststellen konnte.

Es scheint deswegen, daß sich Basen in den Ammoniaklösungen von Ammoniumsalzen in analoger Weise lösen, wie unlösliche Basen in wässerigen sauren Lösungen gelöst werden, und zwar nach folgenden Gleichungen:



Selbst in wässerigen Lösungen treten bisweilen die sogenannten sauren Eigenschaften der Ammoniumsalze in die Erscheinung, wie z. B. besonders in den Lösungen von Magnesiumhydroxyd und von Merkuriammoniumverbindungen in wässerigen Lösungen von Ammoniumsalz.

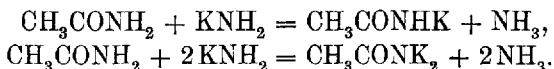
Reaktionen im flüssigen Ammoniak zwischen Verbindungen, die zu Ammoniak in demselben Verhältnis stehen, wie die gewöhnlichen Sauerstoffsalze, Säuren und Basen zu dem Wasser.

Nomenklatur. Um schon durch den Namen zwischen den Sauerstoff-Salzen, -Säuren und -Basen einerseits, und den Verbindungen andererseits, die zum Ammoniak in ähnlicher Beziehung stehen, wie diese Salze, Säuren und Basen zum Wasser, unterscheiden zu können, ist der Verfasser dazu gekommen, die Wasserderivate als Hydro-Salze, -Säuren und -Basen zu bezeichnen und zum allgemeinen Gebrauche die Namen Ammon-Salze, -Säuren und -Basen für die entsprechenden Ammoniakderivate vorzuschlagen.

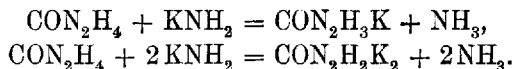
Kaliumnitrat, Calciumsulfat und Natriumacetat sind dementsprechend Hydro-Salze, Kaliumhydroxyd und Calciumoxyd sind Hydro-Basen und Essigsäure und Schwefelsäure müssen als Hydro-Säuren bezeichnet werden; während Kaliumacetamid, Natriumsuccinimid und Quecksilberharnstoff Ammon-Salze sind. Natriumamid, Bleiimid und Merkurinitrid sind Ammon-Basen; Acetamid, Succinimid und Pikramid sind Ammon-Säuren.

Die Beziehungen der Halogen-Säuren und -Salze und der Sulfo-Säuren und -Salze zu Ammoniak sind ganz dieselben wie zum Wasser, nur sind natürlicherweise die Säuren in der Ammoniaklösung in Form von Ammoniumsalzen vorhanden.

Ammon-Salze. Der zutage tretende Parallelismus zwischen Wasser und seinen Abkömmlingen, den Hydroxyden und Oxyden, den Säuren und Säureanhydriden und den Hydrosalzen einerseits und Ammoniak mit seinen Abkömmlingen, den Metall-Amiden, -Imiden und -Nitriden, den Säure-Amiden, -Imiden und -Nitriden und den Ammon-Salzen andererseits, führte den Verfasser gemeinsam mit Herrn O. F. STAFFORD zu einem genaueren Studium einiger Reaktionen zwischen den sauren und basischen Amiden in Ammoniaklösungen.¹ Das Ergebnis dieser Untersuchung war, daß Säure-Amide, die die rote Farbe einer alkalischen Lösung von Phenolphthalein in flüssigem Ammoniak fortnehmen mit den löslichen Metall-Amiden reagieren, die mit demselben Indikator die charakteristische Rotfärbung geben, wobei sich Metallderivate der sauren Amide bilden, analog der bekannten Reaktion zwischen Säuren und Basen in wässriger Lösung. So z. B. reagieren Acetamid, eine Ammon-Säure, und Kaliumamid, eine Ammon-Base, miteinander in Ammoniaklösung unter Bildung von Kaliumacetamid, einem Ammon-Salz, nach den folgenden Gleichungen:



Harnstoff, das Ammoniakanalogon von Kohlensäure, reagiert mit Kaliumamid unter Bildung von Kaliumkarbamid:



Die löslichen von diesen Ammon-Salzen sollten, wenn die Analogie zwischen diesen Verbindungen und den Hydrosalzen wirklich im Wesen zutrifft, Lösungen geben, die gute Leiter der Elektrizität sind. Bisher ist in dieser Beziehung nur eine Verbindung geprüft worden. FRANKLIN und KRAUS haben gefunden, daß die Lösung von Succinimidquecksilber ein ausgezeichneter Leiter ist.²

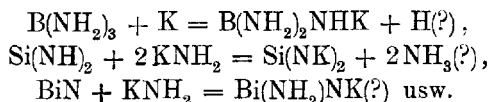
¹ *Am. Chem. Journ.* 28 (1902), 83.

² *Journ. Am. Chem. Soc.* 27 (1905), 191.

Ammon-Salze, welche den Plumbaten, Aluminaten usw. analog sind.

Einige Metallderivate des Ammoniaks,¹ z. B. die Silber-, Aluminium-, Kupfer- und Blei-Verbindungen lösen sich in überschüssigem Kaliumamid genau wie manche Metallhydroxyde und Oxyde sich in wässerigen Lösungen von Kaliumhydroxyd lösen. Die gebildeten Verbindungen stehen wahrscheinlich zum Ammoniak in demselben Verhältnis, in dem z. B. Kaliumnitrat zu Wasser steht. Bisher sind nur Versuche gemacht worden, eine dieser Verbindungen zu isolieren. Die Analyse einer unreinen Probe des Bleiderivats gab Resultate, die in roher Annäherung auf die Formel PbNK.NH_3 oder $\text{PbNH}_2.\text{NHK}$ stimmten.²

Andere Verbindungen, die zur Klasse der Ammon-Salze gehören, können wahrscheinlich dargestellt werden durch Einwirkung von metallischem Kalium oder von Kaliumamid auf die nicht metallischen Amide³ und Imide und vielleicht sogar durch Wirkung von Kaliumamid auf die Nitride nach den Gleichungen:



Eine Untersuchung dieser Klasse von Reaktionen wird augenblicklich in unserem Laboratorium ausgeführt.

Ammon-Basen (Metall-Amide, -Imide und -Nitride).

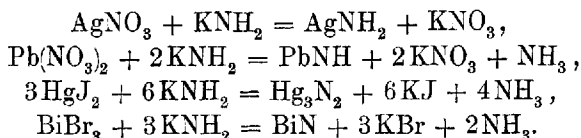
Wie unter den Hydrobasen nur die Alkalimetallhydroxyde in beträchtlichem Maße in Wasser löslich sind, so sind auch nur die Amide der Alkalimetalle in Ammoniak löslich. Nur das Kaliumamid (vielleicht auch Rubidium- und Cäsium-Amid) löst sich von den Ammonbasen reichlich in Ammoniak. Unter Benutzung der Löslichkeit des Kaliumamids hat der Verfasser eine Anzahl unlöslicher Metallderivate des Ammoniaks herstellen können durch Zusammenbringen löslicher Metallsalze mit Kaliumamid in Ammoniaklösung. Die neuen Substanzen werden so als Niederschläge erhalten, die gereinigt und analysiert werden können, wodurch ihre Identität nachweisbar ist. Es reagiert z. B. Kaliumamid mit Silbernitrat unter Bildung von Silberamid, mit Bleinitrat oder Bleijodid unter Bildung von Blei-

¹ Vergl. die folgende Seite.

² Vergl. unten S. 27.

³ Vergl. unten S. 8.

imid, und mit Merkurijodid und Wismutjodid unter Bildung von Merkurinitrid und Wismutnitrid. Diese Reaktionen werden durch die folgenden Gleichungen dargestellt, die vollkommen analog sind den Gleichungen, welche die Bildung unlöslicher Hydroxyde und Oxyde aus wässerigen Lösungen beschreiben.



Die neuen so erhaltenen Basen sind in Ammoniak unlöslich, lösen sich aber reichlich in Ammoniaklösungen von Ammoniumsalzen und werden durch Einwirkung von Wasser unter Entwicklung von Ammoniak zersetzt.

Die löslichen Glieder der Gruppe der Metallamide bilden Lösungen, die gute Leiter der Elektrizität sind. Sie rufen auch Farbänderungen in Ammoniaklösungen verschiedener Indikatoren hervor ebenso wie die Basen in wässriger Lösung.

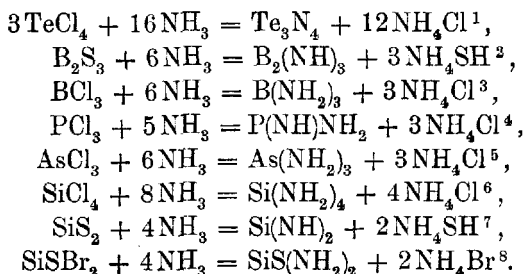
Ammon-Säuren (Säure-Amide, -Imide und -Nitride).

Die Säure-Amide und -Imide, die sich von den organischen Säuren ableiten, bilden eine sehr bekannte Gruppe von Verbindungen, da in der Tat jede bekannte Carboxyl- oder Sulfonsäure ein solches Amid gibt. Die Amide der anorganischen Säuren sind nicht so gut bekannt, obwohl in den letzten Jahren einige dieser Verbindungen dargestellt und untersucht sind¹ u. a. besonders die Amide der Schwefel- und Salpetersäure. Die Glieder der großen Gruppe der Ammon-Säuren, wenigstens insoweit sie löslich sind, geben Lösungen in Ammoniak, die alkalische Phenolphthaleinlösungen entfärben, den elektrischen Strom leiten, (obgleich einige von ihnen, wie erwähnt werden muß, sehr schlechte Leiter sind,) und welche mit Metallamiden Verbindungen aus der Klasse der Ammonsalze geben.

Eine weitere Verbindungsklasse, die zu den Ammon-Säuren gehört, sind die Amide, Imide und Nitride der nicht metallischen Elemente. Ebenso wie Halogenderivate der stark elektronegativen Elemente, wie Arsen, Phosphor, Bor, Silicium usw. durch Ein-

¹ TRAUBE, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **25** (1892), 2472; **26** (1893), 610. — HANTZSCH und HOLL, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **34** (1901), 3435. — RUFF, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **36** (1903), 2900. — THIELE und LACHMANN, *Lieb. Ann. Chem.* **288** (1895), 267. — FRANKLIN und STAFFORD, *Am. Chem. Journ.* **28** (1902), 95. FRANKLIN und KRAUS, *Journ. Am. Chem. Soc.* **27** (1905), 191.

wirkung des Wassers vollständig hydrolysiert werden, sollte man auch erwarten, daß diese Verbindungen im flüssigen Ammoniak vollständige Zersetzungen erleiden unter Bildung von Verbindungen, deren Beziehungen zu diesem Lösungsmittel analog sind den Beziehungen der Produkte der Hydrolyse zum Wasser. Die folgenden Gleichungen, die das Resultat neuerer Untersuchungen darstellen, zeigen, daß eine derartige Einwirkung stattfindet.



Noch eine andere Klasse von Ammon-Säuren wird gebildet vom Pikramid⁹ (Trinitranilin), eine Verbindung, die zum Ammoniak in derselben Beziehung steht, wie Pikrinsäure zu Wasser. Ammoniaklösungen von Pikramid sind ausgezeichnete Leiter der Elektrizität.

Ammonbasische Salze (Ammonolyse).

Die angeführten Reaktionen sind in ihrer Beziehung zum Ammoniak durchaus den Reaktionen analog, die bei der Behandlung dieser Substanzen mit Wasser auftreten. Solche Reaktionen können zweckmäßiger als „ammonolytische“ bezeichnet werden, um ihre engen Beziehungen zu hydrolytischen Reaktionen zu charakterisieren. Diese ammonolytischen Reaktionen verlaufen sehr energisch zu Ende, ebenso wie die entsprechenden Reaktionen mit Wasser. Wie andererseits bekanntlich manche hydrolytischen Reaktionen zwischen gewissen Salzen und Wasser umkehrbar sind, so geben auch viele Salze von Quecksilber,

¹ METZNER, *Compt. rend.* **124** (1897), 32.

² STOCK u. POPPENBERG, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **34** (1901), 399.

³ JOANNIS, *Compt. rend.* **135** (1903), 1106.

⁴ JOANNIS, *Compt. rend.* **139** (1904), 364.

⁵ HUGOT, *Compt. rend.* **139** (1904), 54.

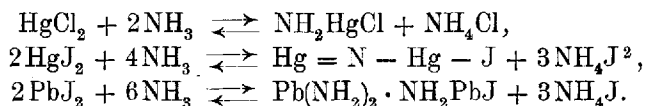
⁶ LENGFELD, *Am. Chem. Journ.* **21** (1899), 531 und VIGOUROUX u. HUGOT, *Compt. rend.* **136** (1903), 1670.

⁷ BLIX und WIRBELAUER, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **36** (1903), 4220.

⁸ BLIX, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **36** (1903), 4219.

⁹ *Am. Chem. Journ.* **28** (1902), 102 und *Journ. Am. Chem. Soc.* **27** (1905), 197 u. 215.

Blei, Wismut und Aluminium bei der Behandlung mit flüssigem Ammoniak Niederschläge,¹ deren Menge bei Zusatz einer Ammonbase zunimmt und durch Zusatz eines Ammonium-, Hydro- oder Halogen-Salzes, oder einer Ammon-Säure verschwinden. Wenn z. B. Merkurichlorid, Merkurijodid und Bleijodid mit flüssigem Ammoniak behandelt werden, so finden die folgenden umkehrbaren Reaktionen statt entsprechend den Gleichungen:



Die ammon-basischen Salze NH_2HgCl , Hg_2NJ und $\text{Pb}_2\text{NJ} \cdot 2\text{NH}_3$ erscheinen als feste Phasen, während die verbleibenden Komponenten des Systemes in der Flüssigkeit sind. Die Analogie zwischen diesen und den gewöhnlichen hydrolytischen Reaktionen ist offenbar.

Die Merkuri-Ammoniumverbindungen.

Die meisten der Ammon-Basen und Ammon-Salze werden in Gegenwart von Wasser vollständig in Hydrobasen oder hydrobasische Salze und Ammoniak hydrolysiert. Manche Quecksilberverbindungen und einige Silbersalze jedoch machen Ausnahmen von dieser Regel. Besonders können ammon-basische Salze von Quecksilber in Gegenwart von Wasser existieren und diese sind denn auch seit langer Zeit bekannt und in der Literatur als Merkuriammoniumverbindungen beschrieben.³

Die Einwirkung von Ammoniak auf Merkurioxyd und Merkurisalze läßt eine große Menge von Substanzen entstehen, über deren Konstitution die verschiedenartigsten Meinungen geäußert sind. KANE⁴ zeigte vor einigen sechzig Jahren, daß die frühere Annahme,

¹ Vergl. FRANKLIN und CADY, *Journ. Am. Chem. Soc.* **26** (1904), 512.

² FRANÇOIS, *Compt. rend.* **130** (1900), 332, hat gefunden, daß die Gleichung $2\text{HgJ}_2 + 4\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{Hg}_2\text{NJH}_2\text{O} + 3\text{NH}_4\text{J}$ in wässriger Ammoniaklösung umkehrbar ist.

³ DAMMER, *Handb. d. anorg. Chem.* **2** II (1894), 896 und **4** (1903), 630; FEHLING, *Handwörterbuch d. Chem.* **5** (1899), 1091; LADENBURG, *Handwörterbuch d. Chem.* **10** (1892), 148; WATTS, *Dikt. d. Chem.* **3** (1892), 208.

⁴ *Lieb. Ann. d. Chem.* **18** (1836), 135 u. 288; *Pogg. Ann.* **42** (1837), 368 und *Ann. Chim. Phys.* **72** (1839), 342.

In der letzteren Arbeit macht KANE die folgenden Bemerkungen, die in diesem Zusammenhange von Bedeutung sind:

die Verbindungen von Merkurioxyd und Merkurisalzen mit Ammoniak seien einfache Additionsprodukte, in einigen Fällen offenbar falsch ist, denn, obwohl einige dieser Verbindungen eine derartige Konstitution besitzen können, ergaben seine Analysen des unschmelzbaren weißen Präzipitates für diesen Stoff die Zusammensetzung HgCl.NH_2 . Als Ergebnis seiner Untersuchungen schlug er seine Amidtheorie vor, die eine Zeitlang in beträchtlicher Gunst stand, später jedoch besonders durch A. W. HOFMANN¹ und besonders RAMMELSBURG² durch die Ammoniumtheorie ersetzt wurde, wonach diese Verbindungen zu betrachten seien als Ammoniumhydroxyd oder Ammoniumsalze, in denen Wasserstoff durch Quecksilber ersetzt ist. Während nun in neuerer Zeit die Ammoniumtheorie für eine Erklärung des Verhaltens dieser Gruppe von Verbindungen, zu denen der unschmelzbare Präzipitat gehört, als nicht angemessen bezeichnet wurde,³ findet sie noch eine lebhafte Verteidigung durch Professor PESCI.⁴

Der Verfasser schlägt vor, die Ammoniumtheorie für die sogenannten Merkuriammoniumverbindungen vollständig zu verlassen und zu einer den modernen Forderungen entsprechend modifizierten Amidtheorie von KANE zurückzukehren, welche am besten geeignet ist, Bildung und Verhalten dieser Verbindungen völlig zu erklären. Danach können alle in der Literatur beschriebenen Merkuriammoniumverbindungen in drei Gruppen eingeteilt werden. 1. Ammon-basische Salze, 2. Merkurisalze mit Kristallammoniak und 3. Gemischte hydro- und ammon-basische Verbindungen.

1. Ammon-basische Salze. Der am besten bekannte Repräsentant dieser Klasse ist der unschmelzbare weiße Präzipitat,

“ . . . L'amidogène NH_2 peut se combiner avec les métaux; les amides métalliques ont une tendance singulière à se combiner avec les chlorures ou oxides du même métal ou d'un métal de la même famille, et à former ainsi des corps qui ressemblent aux oxichlorures, aux sulfochlorures et aux oxy-sulfures.”

“ . . . $\text{NH}_3 = \text{NH}_2 + \text{H}$, amidide d'hydrogène peut remplir des mêmes fonctions que l'eau, oxyde d'hydrogène soit comme une eau basique, soit comme eau de cristallisation; il peut également remplacer l'eau à laquelle Graham a donné le nom d'eau saline, dans certaines sels.

¹ *Jahresber.* 1856, 408.

² *Journ. prakt. Chem.* 146 (1888), 563.

³ HOFMANN u. MARBURG, *Ann. Chem.* 305 (1899), 198 und *Z. anorg. Chem.* 23 (1900), 126.

⁴ *Gazz. chim. ital.* 19, 505; 20, 485 und *Z. anorg. Chem.* 21 (1899), 361.

den man in der Literatur verschiedenartig formuliert findet, als Merkuriammoniumchlorid $\text{Hg}=\text{NH}_2-\text{Cl}$,¹ als Dimerkuridiammoniumchlorid $\text{N}_2\text{H}_4\text{Hg}_2\text{Cl}_2$, als Doppelsalz von Dimerkuriammoniumchlorid und Ammoniumchlorid $\text{NHg}_2\text{Cl}.\text{NH}_4\text{Cl}$ ² und als Merkurichloramid $\text{NH}_2-\text{Hg}-\text{Cl}$.³ Die Untersuchungen des Verfassers zeigen, daß der unschmelzbare weiße Präzipitat und die damit verwandten Verbindungen als ammon-basische Salze zu betrachten sind, d. h. sie sind Verbindungen, die zum Ammoniak in derselben Beziehung stehen, wie die gewöhnlichen hydrobasischen Salze zum Wasser. Unschmelzbarer weißer Präzipitat ist demnach $\text{NH}_2-\text{Hg}-\text{Cl}$, während die sogenannten Dimerkuri-Ammoniums Salze mit der allgemeinen Formel $\text{Hg}=\text{N}-\text{Hg}-\text{X}$ zu bezeichnen sind, wo X irgend ein saures Radikal bedeutet.

2. Merkurisalze mit Kristallammoniak. Der schmelzbare weiße Präzipitat, sowie die entsprechenden Merkuribromid- und Merkurijodidverbindungen, die alle durch direkte Addition von Ammoniak an die entsprechenden Salze erhalten werden können, müssen in die große Klasse von Verbindungen eingereiht werden, die man am geeignetsten als Salze mit Kristallammoniak beschreibt. Schmelzbarer weißer Präzipitat ist demnach zu formulieren als $\text{HgCl}_2.2\text{NH}_3$ und nicht als Doppelsalz von Dimerkuri-Ammoniumchlorid und Ammoniumchlorid $\text{NHg}_2\text{Cl}.3\text{NH}_4\text{Cl}$,⁴ noch als Merkuri-Diammoniumchlorid $\text{Hg}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$,⁵ obgleich diese letztere Formel wahrscheinlich die Art und Weise bezeichnet, in der das Kristallammoniak gebunden ist.

3. Gemischte hydro- und ammonbasische Verbindungen. In diese Klasse sind all die zahlreichen Quecksilberammoniakverbindungen aufzunehmen, die Sauerstoff enthalten, und die alle formuliert werden können als Verbindungen mit hydro- und ammonbasischen Resten. Eines der einfachsten Glieder dieser Klasse ist die Verbindung $2\text{HgO}.\text{NH}_3$, die durch direkte Einwirkung von Ammoniak auf Merkurioxyd entsteht. Die Beweise zugunsten einer der Formeln $2\text{HgO}.\text{NH}_3$, $\text{HgO}.\text{HgNH}.\text{H}_2\text{O}$, $\text{Hg}=\text{N}-\text{Hg}-\text{OH}.\text{H}_2\text{O}$, $\text{Hg}(\text{OH})_2.2\text{HgNH}$, $\text{NH}_2-\text{Hg}-\text{O}-\text{Hg}-\text{OH}$ oder $\text{HO}-\text{Hg}-\text{NH}-\text{Hg}-\text{OH}$, welche die Substanzen als ein gemischtes hydrobasisches und

¹ WATTS, Dikt. d. Chem. I. c.

² RAMMELSBERG, *Journ. prakt. Chem.* 146 (1888), 558 und PESCI, I. c.
DAMMER, I. c.

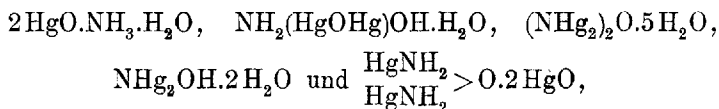
³ KANE, I. c. und HOFMANN und MARBURG, I. c.

⁴ RAMMELSBERG, I. c. und PESCI, I. c.

⁵ HOFMANN und MARBURG, I. c.

ammon-basisches Salz darstellen, scheinen ebensogut und sogar besser als die, welche der Verfasser in der Literatur zur Stütze der Formel $\text{NHg}_2\text{.OH.H}_2\text{O}$ ¹ für wasserhaltiges Dimerkuriammoniumhydroxyd oder der Formel $\text{NH}_2(\text{HgOHg})\text{—OH}$ ² für Oxydimerkuriammoniumhydroxyd, oder für die Formel $(\text{NHg}_2)_2\text{O.3H}_2\text{O}$, die in DAMMERS Handbuch der anorganischen Chemie³ unter den Dimerkuri-Ammoniumhydroxyden steht, finden konnte.

Ein anderes Glied dieser Gruppe, welches oftmals untersucht wurde, ist die Verbindung $2\text{HgO.NH}_3\text{.H}_2\text{O}$, gewöhnlich bezeichnet als MILLONS Base, bisweilen aber auch als das Hydrat dieser Base betrachtet. In der Literatur finden sich für diese Verbindungen mindestens fünf verschiedene Formeln:



in denen allen, die erste ausgenommen, die Substanz als eine Merkuriammoniumverbindung formuliert ist. Von den zahlreichen möglichen Formeln, die die Verbindung als eine gemischte ammon-basische und hydrobaische Quecksilberverbindung darstellen, wählt man wahrscheinlich am besten einfach $2\text{HgO.NH}_3\text{.H}_2\text{O}$ oder möglicherweise $(\text{HgOH})_2\text{.HgNH}_2\text{.OH}$ oder $3\text{Hg(OH)}_2\text{.Hg(NH}_2)_2$.

Ein anderes wichtiges Glied dieser Gruppe ist NESSLERS Niederschlag, der gewöhnlich als Jodid von MILLONS Base betrachtet wird. Der Verfasser ist der Ansicht, daß die Formel $\text{NH}_2\text{—Hg—O—Hg—J}$, die diese Verbindung als gemischtes ammon-basisches und hydrobaisches Merkurijodid betrachtet, Bildung und Verhalten von NESSLERS Niederschlag wesentlich besser wiedergibt, als die Formulierung als Oxydimerkuri-Ammoniumjodid $\text{NH}_2(\text{HgOHg})\text{J}$, oder als hydratisiertes Dimerkuri-Ammoniumjodid $\text{NHg}_2\text{J.H}_2\text{O}$.

Es scheint sehr wahrscheinlich, daß viele der in der Literatur beschriebenen Ammoniumverbindungen ammon-basische und hydrobaische Gemische sind, welche in der Tat überhaupt nicht als feste Verbindungen existieren. Zweifellos wird die Anwendung der Prinzipien der Phasenregel auf diese Klasse von Substanzen, wie es

¹ WATTS, Dikt. d. Chem. I. c.

² LADENBURG, Handwörterb. d. Chem. I. c.

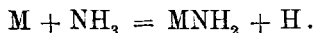
³ DAMMER II, 2 (1894), 897.

MILLER und KENRICK¹ für die gewöhnlichen basischen Salze vorgeschlagen haben, manche Aufklärung in dieses ziemlich dunkle Gebiet bringen.

Experimenteller Teil.

Die unten beschriebenen Versuche wurden angestellt, um festzustellen, ob neue metallische Amide, Imide oder Nitride herstellbar wären, durch Umsetzungsreaktionen zwischem einem löslichen basischen Amid, Kaliumamid, und Salzen anderer Metalle in einer Lösung von flüssigem Ammoniak.

Darstellung von Kaliumamid. Die Amide von Kalium und Natrium, die bei der vorliegenden Untersuchung des Verfassers und seiner Mitarbeiter benutzt wurden, stellten wir her durch Einwirkung von reinem flüssigen Ammoniak auf die Metalle,² wobei sich die blaue Lösung der Metalle langsam im Laufe von Stunden, Tagen oder sogar Monaten in Lösungen der Metallamide verwandelte, entsprechend der Gleichung:



Während des ersten Teiles der hier beschriebenen Arbeit zeigte es sich, dafs in einzelnen Röhren, die Stückchen von Asbestfasern enthielten, welche durch die Filter hineingekommen waren, die zur Herstellung des Kaliumamids erforderliche Zeit in einzelnen Fällen wesentlich abgekürzt wurde. Dies legte die Anwendung einer katalysierenden Substanz zur Beschleunigung der Reaktion nahe. Als Katalysator erwiesen sich bald tauglich: schwammiges Platin und Eisenoxyd.³

Arbeitsmethode. Die Natur des Lösungsmittels und der metallischen Amide machten es notwendig, spezielle Methoden anzuwenden, die hier beschrieben werden sollen.

¹ *Trans. Roy. Soc. Canada* [2] 7 (1901), 35 und *Journ. Phys. Chem.* 7 (1903), 259; siehe auch ALLAN, *Am. Chem. Journ.* 25 (1901), 307 und COX, *Z. anorg. Chem.* 40, 146.

² JOANNIS, *Compt. rend.* 112 (1891), 392 und FRANKLIN u. STAFFORD, *Am. Chem. Journ.* 28 (1902), 83.

³ FRANKLIN und KRAUS wurden während ihrer Versuche zur Messung der Leitfähigkeit von Natrium- und Kaliumlösungen sehr überrascht, zu finden, dafs das Metall aus ihren Lösungen so schnell verschwand, *Am. Chem. Journ.* 23 (1900) 306; 24 (1900), 91. Sie bemerkten auch, dafs grofse Quantitäten von Natriummetall, die sich in den Stahlvorratszylinder befanden, in sehr kurzer Zeit in Natriumamid übergeführt wurden. Gegenwart von Platinschwamm an den Elektroden und von Ferrioxyd im Zylinder erklären die schnelle Einwirkung.

A ist ein Stahlzylinder mit reinem Ammoniak, das vollkommen getrocknet wird durch Einbringen von metallischem Natrium in den Zylinder.¹ *FG* ist das Reaktionsrohr, das an den Auslaß der Ammoniakbombe mit Hilfe eines schmalen Bleirohres und elastischen Siegelackes befestigt ist.² Nachdem die Verbindung hergestellt

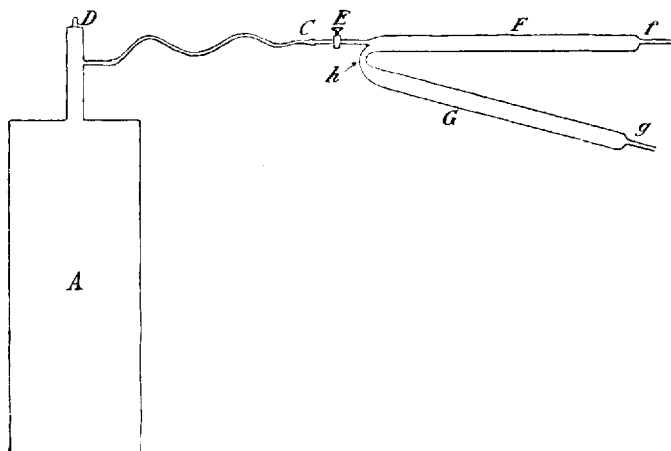


Fig. 1.

ist, wird ein langsamer Ammoniakgasstrom durch die Schenkel *F* und *G* geleitet, welche mit einem Bunsenbrenner so lange erhitzt werden, bis der Apparat vollständig trocken ist. Nachdem *f* durch einen Stopfen geschlossen ist, wird der Gasstrom durch *G* geleitet,

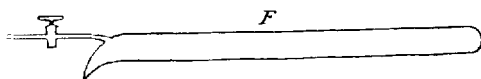


Fig. 2.

so daß er bei *g* austritt. Sodann wird reines, nicht oxydiertes Kalium mit einigen Milligrammen schwammförmigem Platin in *G* hineingebracht, hierauf wird *G* bei *g* abgeschmolzen, das Ende symmetrisch ausgeblasen und verschmolzen, um die Explosionsgefahr durch den später sich im Rohre entwickelnden Druck zu vermindern. Das Formen des geschlossenen Endes der Röhre wird vollendet durch momentanes Verschließen der Öffnung *f* mit dem Finger. Das Salz wird hierauf in den Schenkel *F* eingeführt, wenn zur vollständigen

¹ FRANKLIN und KRAUS, l. c.

² JOANNIS, l. c.

Trocknung notwendig, in einem Ammoniakgasstrom erhitzt und die Öffnung *f*, wie bereits beschrieben, verschlossen, wobei der Druck zum Aufblasen des Endes *f* erhalten wird durch Entfernen des Hahnkükens aus dem Hahn *E* und Verschließen der Öffnungen mit Daumen und Zeigefinger. Schenkel *G* wird sodann in Eiswasser gestellt und Hahn *E*, sowie Ventil *D* geöffnet, bis dieser Schenkel ungefähr zu ein Viertel mit flüssigem Ammoniak gefüllt ist, welches aus dem Vorratszylinder rasch überdestilliert. Die Gegenwart des schwammigen Platins vergrößert die Einwirkung des Metalles auf das Ammoniak so sehr, daß 1 g Kalium sich im Laufe von 15 Minuten in Kaliumamid verwandelt. Nachdem die Reaktion vollendet, und der Wasserstoff durch *E* herausgelassen ist, wird das Ventil *D* wieder geöffnet und soviel Ammoniak in den Apparat hineindestilliert, daß beide Schenkel beinahe zur Hälfte gefüllt sind. Nachdem Ventil und Hahn geschlossen sind, wird das Bleirohr bei *C* abgenommen, und wenn sodann das Salz in *F* gelöst ist und die beiden Flüssigkeiten homogen geworden sind, läßt man die Kaliumamidlösung aus *G* in die Salzlösung in *F* einfließen.

Nach sorgfältigem Durchschütteln mit dem Lösungsmittel läßt man den Niederschlag absitzen und gießt dann die Lösung vom Niederschlag in den Schenkel *G*. Hierauf destilliert man das Ammoniak vollständig von *G* nach *F* durch Eintauchen von *G* in lauwarmes Wasser und von *F* in Eiswasser. Das Rohr wird geschüttelt, um den Niederschlag vollständig mit der Waschflüssigkeit zu mischen, sodann läßt man ihn vollständig absitzen und gießt die obenstehende Flüssigkeit nach *G* zurück. Diese Operation wird so oft wiederholt, als zum vollständigen Auswaschen des Niederschlages erforderlich ist. Man läßt sodann die Flüssigkeit langsam durch *E* verdampfen, worauf die Röhren einzeln bei *h* abgeschmolzen werden. Wenn der Niederschlag sehr explosiv ist, kühlt man die beiden Schenkel in einem Bade von flüssigem Ammoniak und vollzieht die Trennung bei *h*, wenn der Niederschlag noch in dem Rohr von flüssigem Ammoniak bedeckt ist. Schenkel *F* mit der gewaschenen und getrockneten Substanz, der jetzt die in Fig. 2 dargestellte Form hat, wird an die Quecksilberpumpe angeschlossen, evakuiert und hierauf gewogen. Nachdem sein Inhalt herausgenommen ist, wird das Rohr nochmals evakuiert und gewogen, wobei sich das Gewicht der Substanz für die Analyse ergibt.

Wünscht man die Salzlösung in die Kaliumamidlösung hineinzugießen, so benutzt man ein dreischenkliges Rohr in der folgenden

Weise (Fig. 3). Metallisches Kalium und Platinschwamm werden in den Schenkel *K* und das Salz in *G* eingeführt, wie beschrieben. Nach der Umwandlung des Metalles in Amid wird die Lösung vom Platinschwamm und Glasstücken nach *F* abgegossen und das dritte

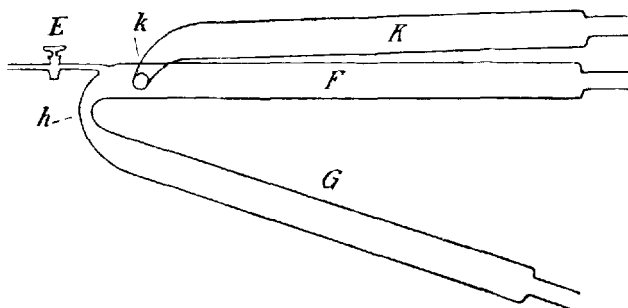


Fig. 3.

Rohr bei *k* abgeschmolzen. Die weiteren Operationen werden dann wie bereits beschrieben ausgeführt.

Versuchsergebnisse.

Silberamid AgNH_2 .

Wenn eine Lösung von Kaliumamid in einen Überschuss von Silbernitratlösung einfließt, scheidet sich ein rein weißer Niederschlag aus, der sich gut absetzt und durch Dekantation in der beschriebenen Weise ausgewaschen werden kann. Um die Explosion zu vermeiden, die sicher bei allen Versuchen, die 2 Arme des Rohres nach dem Trocknen des Silberamids zu trennen, erfolgt, wird der Schenkel *F*, der den Niederschlag unter einer hohen Schicht von flüssigem Ammoniak enthält, in ein Bad von flüssigem Ammoniak eingetaucht, um den inneren Druck auf Atmosphärendruck zu reduzieren. Hierauf öffnet man den Hahn *E* und schmilzt das Rohr bei *H* ab, worauf die Flüssigkeit in *F* sehr langsam durch den Hahn *G* entweichen kann und das verbleibende Gas durch Absaugen mit einer Sprengelpumpe entfernt wird. Um das Produkt zur Analyse aus dem Rohr zu entfernen, wird das Rohr in eine Klammer eingespannt und sodann eine kleine Quantität verdünnte Schwefelsäure so in das Rohr hineingegossen, daß sie nicht mit dem Amid in direkte Berührung kommen kann. Hierauf läßt man das Rohr

so lange stehen, bis das Amid zersetzt ist, und seine explosiven Eigenschaften verloren hat. Schliesslich lässt man die Schwefelsäure auf den Rückstand fließen und nimmt die entstehende Lösung für die Analyse heraus. Ammoniak wurde nach der gewöhnlichen volumetrischen Methode bestimmt, Silber wurde als Chlorid gefällt und gewogen.

Aus einigen 20 oder mehr Versuchen zur Darstellung der Substanz für die Analyse, die meist mit heftigen Explosionen endeten, wurden die folgenden Resultate erhalten:

I.	0.484 g	Substanz	gaben	0.0609 g	N	und	0.5505 g	AgCl.
II.	0.340 g	„	„	0.0438 g	N	„	0.3849 g	AgCl.
III.	0.300 g	„	„	0.0382 g	N	„	0.3434 g	AgCl.
IV.	0.262 g	„	„	0.0318 g	N	„	0.2992 g	AgCl.
V.	0.549 g	„	„	0.0617 g	N	„	0.6361 g	AgCl.

Berechnet		Gefunden in %				
für AgNH_2 :		I.	II.	III.	IV.	V.
N	11.19	12.6	12.9	12.7	12.1	11.2
Ag	87.2	85.6	85.3	86.3	86.0	87.4

Die unter I, II, III und IV angegebenen Resultate sind an Präparaten ausgeführt, die aller Wahrscheinlichkeit nach nicht frei von absorbiertem Ammoniak waren, denn es zeigte sich bei dem Präparat V, daß nach Evakuierung bei Laboratoriumstemperatur ein fortgesetztes Pumpen unter sehr schwachem Erwärmen noch weiteres Gas aus dem Rohr entfernte. Die Röhren mit den Präparaten I und II wurden nicht evakuiert, sondern mit Ammoniak gefüllt gewogen. Es scheint nicht notwendig, die Einzelheiten für die Korrekturen dieser zwei Analysen zu geben, besonders, da die letzten drei Analysen über die Zusammensetzung der Verbindung keinen Zweifel lassen.

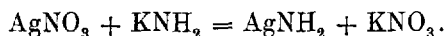
Um zu verhüten, daß gute analytische Wagen der Gefahr einer Zerstörung durch Explosionen ausgesetzt würden, wogen wir das Silberamid in seinem Rohr auf einer alten Analysenwage, auf der das Gewicht nicht genauer als auf 2 mg festgestellt werden konnte.

Silberamid scheidet sich als rein weißer ziemlich voluminöser Niederschlag ab, der sich in Lösungen von Ammonsalzen löst. Er ist unlöslich in einem Überschuß von Silbernitrat und wird durch dieses Reagens auch nicht in ein basisches Salz verwandelt. In

überschüssigem Kaliumamid löst es sich reichlich, woraus wahrscheinlich auf die Bildung einer Verbindung wie Silberkaliumamid AgNHK geschlossen werden kann. Durch Licht wird der Niederschlag dunkel gefärbt; beim Trocknen schrumpft es sehr zusammen und bleibt auf dem Boden der Röhre in Form einer mehr oder weniger stark mifsfarbigem, bisweilen schwarzen Masse zurück, die beim geringsten Anlaß mit der größten Heftigkeit explodiert. Während dieser Untersuchungen explodierten viele Röhren ohne angebbare Ursache, zerschmetterten die Aufbewahrungsröhre und schlugen Löcher durch mehrere Lagen von starken Handtüchern, die zum Schutze des Arbeitenden um das Rohr herumgelegt waren.

Die angeführten Analysen wurden alle an Silberamid aus Silbernitrat ausgeführt. Es ist vielleicht nicht unwichtig, festzustellen, daß die Bildung eines dem Aussehen nach identischen Niederschlages bei der Einwirkung von Kaliumamid auf eine Lösung von Silberjodid zeigt, daß die Reaktion zwischen einer löslichen Ammonbase und einem löslichen Silbersalz eine allgemeine ist.

Die Einwirkung von Kaliumamid auf Silbernitrat in einer Lösung von flüssigem Ammoniak wird demnach dargestellt durch die Gleichung:



Die Bildung einer explosiven Substanz durch Einwirkung von wässrigem Ammoniak auf Silberoxyd wurde von BERTHOLLET¹ vor über 100 Jahren festgestellt. Wegen ihrer außerordentlichen Instabilität jedoch konnte die Zusammensetzung der BERTHOLLETschen Verbindung bisher noch nicht festgestellt werden, obwohl RASCHIG² aus der Bestimmung des Verhältnisses von Stickstoff zu Silber schloß, daß die Verbindung durch die Formel Ag_3N dargestellt werde.

Merkurinitrid Hg_3N_2 .

Merkurijodid ist reichlich in Ammoniak löslich unter Bildung einer dichten farblosen Lösung, wobei eine geringe Menge eines ammon-basischen Jodids ungelöst zurückbleibt, dessen Bildung durch Zusatz von Ammoniumjodid verhindert werden kann. Die so gebildete dichte Flüssigkeit ist ungleich der von FRANKLIN und KRAUS erhaltenen Flüssigkeit $\text{HgCl}_2 \cdot 12\text{NH}_3$ ³ mit Ammoniak in allen Verhält-

¹ CRELLS *Ann.* 2 (1788), 390.

² *Ann. Chem.* 233 (1886), 93.

³ *Am. Chem. Journ.* 23 (1900), 299.

nissen mischbar. Merkuribromid ist gleichfalls in flüssigem Ammoniak sehr löslich, wobei sich ein in Ammoniumbromid lösliches ammon-basisches Salz ausscheidet. Wie Merkurijodid, und anders als Merkurichlorid, bildet das Ammoniakadditionsprodukt von Merkuribromid in Gegenwart von überschüssigem flüssigem Ammoniak nicht zwei Phasen.

Wenn eine Lösung von Merkuri-Jodid oder -Bromid in eine überschüssige Lösung von Kaliumamid einfließt, bildet sich ein schokoladenfarbiger Niederschlag, der beim Stehen dunkler wird und sich aus einer voluminösen Masse in ein dichtes leicht auswaschbares Pulver verwandelt. Der Niederschlag ist in Überschufs von Kaliumamid unlöslich, durch überschüssiges Merkurisalz wird er in das weiterhin beschriebene ammon-basische Salz verwandelt. Er löst sich leicht in Ammoniaklösungen der Ammoniumsalze und in wässrigen Säurelösungen. Trockenes Merkurinitrid ist sehr explosiv, jedoch nicht so empfindlich wie das Silberamid. Es explodiert bei der Berührung mit Wasser und muß infolgedessen aus dem Rohr, in dem es dargestellt wurde, mit allen jenen Vorsichtsmaßregeln herausgebracht werden, die oben für die Entfernung des Silberamids angegeben sind. Eine Anzahl von Versuchen, diese Verbindung herzustellen, endete mit Explosionen.

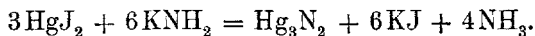
Für die Analyse wurde die Substanz in verdünnter Chlorsäure gelöst, das Quecksilber als Sulfid gefällt und das Ammoniak aus dem Filtrat abdestilliert. Folgendes sind die Analysenergebnisse:

I.	0.208 g	Substanz	gaben	0.2236 g HgS	und	0.0109 g N.		
II.	0.4755 g	„	„	0.5145 g HgS	„	0.0233 g N.		
III.	0.4512 g	„	„	0.4982 g HgS	„	0.0218 g N.		
IV.	0.5254 g	„	„	0.5730 g HgS	„	0.0244 g N.		
V.	0.5626 g	„	„	—		0.0245 g N.		
VI.	0.4714 g	„	„	0.5180 g HgS	„	—		
VII.	0.5844 g	„	„	0.6445 g HgS	„	0.0275 g N.		
Berechnet				Gefunden in %				
für Hg_3N_2 :				I.	II.	III.	IV. ¹	V. VI. ² VII. ²
Hg	95.6			92.8	93.3	95.2	94.4	— 95.6 95.4
N	4.46			5.3	4.9	4.8	4.6	4.4 — 4.7

¹ Aus Merkuribromid hergestellt.

² Direkte Prüfung auf Jod zeigte, daß dies Element nicht in dem Präparat vorhanden war.

Merkurinitrid entsteht also aus Ammoniaklösungen nach den Gleichungen:



Da entgegengesetzte Feststellungen über die Existenz des Merkurinitrids sich in der Literatur finden, erscheint es angebracht, hier eine kurze Zusammenfassung über die früheren Untersuchungen dieses Stoffes einzufügen. Vor mehr als sechzig Jahren stellte PLANTAMOUR¹ durch Überleiten eines Ammoniakstromes über gefälltes Quecksilberoxyd bei 150° ein dunkelbraunes Pulver her, das er als Merkurinitrid betrachtete. Die Substanz wurde nicht analysiert, weil er nicht imstande war, die Produkte von beträchtlichen Quantitäten metallischen Quecksilbers und unveränderten Quecksilberoxyds zu befreien. PLANTAMOUR beschreibt Merkurinitrid als ein dunkelbraunes (flohbraunes) Pulver, welches beim Erhitzen in kleinen Mengen von der Größe eines Sentkornes heftig explodiert, fast so wie Stickstoffjodid.

In einem Auszug seiner Untersuchungen über die Einwirkung von Ammoniak auf Quecksilberoxyd wird angegeben, daß HIRZEL² Analysen ausgeführt habe, die die Formel Hg_3N_2 für PLANTAMOURS Verbindung bestätigen.

WEYL³ verwarf die Schlüsse von PLANTAMOUR und HIRZEL, daß das Produkt unreines Merkurinitrid mit metallischem Quecksilber und unverändertem Quecksilberoxyd sei und vertrat die Ansicht, daß die Substanz Sauerstoff enthielte. WEYL gibt an, daß er bei 80—85° die Verbindung Hg_2NOH , bei 100° die Verbindung $(\text{NHg}_2)_2\text{O}$ durch Einwirkung von Ammoniak auf Merkurioxyd erhalten habe.

Neuerdings erhitzten HOFFMANN und MARBURG⁴ MILLONS Base oder Merkurioxyd in einer Ammoniakatmosphäre und fanden in beiden Fällen, daß das Endprodukt eine leichte dunkelbraune, sehr explosive Verbindung der Zusammensetzung Hg_2NO sei. Sie waren nicht imstande, Merkurinitrid darzustellen.

¹ *Ann. Chem.* **40** (1841), 115.

² *Ann. Chem.* **84** (1852), 258.

³ *Pogg. Ann.* **121** (1864), 601; **131** (1867), 524.

⁴ *Ann. Chem.* **305** (1899), 204.

Merkurijodonitrid.

Ammon-basisches Merkurijodid Hg_2NJ oder $\text{Hg}=\text{N}-\text{Hg}-\text{J}$

(Dimerkuriammoniumjodid).

Wird eine Lösung von Kaliumamid zu einem Überschufs von Merkurijodid in flüssigem Ammoniak gegeben, so bildet sich ein rotgelber Niederschlag eines ammon-basischen Merkurijodides. Es muß besonders darauf geachtet werden, daß der Inhalt der Gefäße gut gemischt wird und daß Merkurijodid im Überschufs vorhanden ist; sonst wird der Niederschlag durch Merkurinitrid verunreinigt. Während der Untersuchung dieses Stoffes trat die Vermutung auf, daß die Verbindung Hg_2NJ während des Auswaschens eine allmähliche Ammonolyse erleidet, so daß für die Analyse ein Gemisch entstände, welches Merkurinitrid oder andere basischere Verbindungen als Hg_2NJ enthielte. Alle unten angeführten analytischen Resultate stehen mit dieser Annahme mehr oder weniger im Einklang. Die Analyse 5 jedoch, die an einer Probe des basischen Salzes ausgeführt wurde, bei deren Bereitung der Niederschlag besonders sorgfältig mit einem Überschufs von Merkurijodid geschüttelt war, und welche lange und sorgfältig ausgewaschen wurde, führte zu dem Schluß, daß die Resultate der früheren Analysen wahrscheinlich dadurch entstellt waren, daß die Einwirkung eines Überschusses von Merkurijodid auf den Niederschlag nicht mit genügender Sorgfalt durchgeführt war.

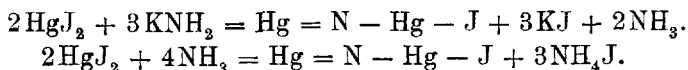
Für die Analyse digerierten wir die Substanz mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure und metallischem Zink zur Abscheidung des Quecksilbers. Sodann destillierten wir das Ammoniak ab und bestimmten es volumetrisch, während das Jod durch Kochen der sauren Lösung mit Ferrichlorid abgeschieden wurde.

- I. 0.7878 g Substanz gaben 0.6944 g HgS und 0.0228 g N.
- II. 0.7826 g „ „ 0.6810 g HgS , 0.0241 g N und 0.1720 g J.
- III. 0.4422 g Substanz gaben 0.0138 g N und 0.0940 g J.
- IV. 0.8720 g „ „ 0.0247 g N „ 0.1880 g J.
- V. $\frac{1}{4}$ von 1.7463 g Substanz gab 0.01183 g N und 0.1012 g J.
Ein weiteres Viertel von 1.7463 g Substanz gab 0.01175 g N und 0.1003 g

Berechnet	Gefunden in %				
für Hg_2NJ :	I.	II.	III.	IV.	V.
Hg 74.0	75.7	75.1	—	—	—
N 2.6	2.9	3.1	3.1	2.8	2.7
J 23.4	—	22.0	21.3	21.6	23.1

Eine Bestimmung des Quecksilbers in 82 mg des unlöslichen Niederschlages, der sich bei der Einwirkung vom flüssigen Ammoniak auf Merkurijodid bildet, ergab 78% Quecksilber. Es ist daher kaum mehr zweifelhaft, daß das Produkt der Ammonolyse des Quecksilberjodids $\text{Hg} = \text{N}-\text{Hg}-\text{J}$ ist.

Die Verbindung Hg_2NJ ist in Ammoniaklösung demnach dargestellt worden nach den Gleichungen:



Dieses ammon-basische Merkurijodid wird erhalten als ein dichtes menniggelbes Pulver, das in der ammoniakalischen Lösung von Ammonsalzen löslich ist und durch Kaliumamid sich in Merkurinitrid verwandelt. Es löst sich reichlich in wässerigen Lösungen von Ammonsalzen und geht durch verdünnte Salzsäure in ein Gemisch von Merkurichlorid, Merkurijodid und Ammoniumchlorid über. Beim Erhitzen im geschlossenen Rohr zersetzt es sich leicht, doch ohne Explosion und gibt dabei ein Sublimat von metallischem Quecksilber und Merkurijodid.

Die Verbindung Hg_2NJ wurde zuerst von WEYL¹ dargestellt durch Einwirkung von flüssigem Ammoniak auf das Quecksilberoxyjodid $3\text{HgO}.\text{HgJ}_2$, welches bereitet wurde durch Zusammenschmelzen von Quecksilberoxyd und Quecksilberjodid in den durch die Formeln bezeichneten Verhältnissen. WEYL beschreibt sein Produkt als ein braunes Pulver, welches beim Erhitzen auf 130° explodiert.

Eine nicht explosive Verbindung derselben Zusammensetzung ist von FRANÇOIS² durch Einwirkung eines großen Überschusses von Ammoniakwasser auf Merkurijodid dargestellt worden. FRANÇOIS erhielt die wasserfreie Verbindung in Form von fast schwarzen Kristallen und hat weiterhin gezeigt, daß die Reaktion $2(\text{HgJ}_2.2\text{NH}_3) + \text{H}_2\text{O} = \text{Hg}_2\text{NJ}.\text{H}_2\text{O} + 3\text{NH}_4\text{J}$ in Wasser umkehrbar ist.

¹ l. c.

² *Compt. rend.* **130** (1900), 332 u. 571.

Mercuribromnitrid.

Ammonbasisches Mercuribromid Hg_2NBr oder $\text{Hg}=\text{N}-\text{Hg}-\text{Br}$
(Dimerkuriammoniumbromid).

Wird eine Lösung von Kaliumamid zu einem Überschuss einer Lösung von Quecksilberbromid gegeben, so bildet sich ein rein gelber Niederschlag eines ammon-basischen Mercuribromids, der sich auf dem Boden des Rohres bald als dichtes Pulver niedersetzt. Zuerst ist der Niederschlag immer mehr oder weniger mit dem braunen Mercurinitrid vermischt, das sich bei der Berührung der zwei Flüssigkeiten zusammen mit dem basischen Salz bildet. Wenn jedoch der Niederschlag mit überschüssigem Mercuribromid geschüttelt wird, so verschwinden nach einiger Zeit die braunen Teilchen und der ganze Niederschlag nimmt die rein gelbe Färbung des ammon-basischen Salzes an. Die Verbindung ist in Ammoniaklösungen von Ammoniumsalzen löslich und auch in wässerigen Säurelösungen. Kaliumamid verwandelt es in Mercurinitrid.

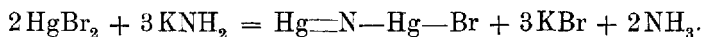
Für die Analyse wurde die Substanz in verdünnter Schwefelsäure gelöst und aus der Lösung das Quecksilber als Sulfid abgeschieden. Das Filtrat vom Quecksilbersulfid wurde in zwei Teile geteilt und aus dem einen derselben das Ammoniak durch Kochen mit Kaliumhydroxyd ausgetrieben. Das Brom entfernten wir aus der anderen Hälfte als Bromsilber, nachdem der Schwefelwasserstoff durch Ferrisulfat oxydiert war.

- I. 0.3230 g Substanz gaben 0.3049 g HgS . Eine Hälfte von 0.3230 g „ gab 0.0058 g N, die andere Hälfte gab 0.0570 g AgBr .
- II. 0.9176 g Substanz gaben 0.8686 g HgS . Eine Hälfte von 0.9176 g „ gab 0.01715 g N, die andere Hälfte gab 0.1623 g AgBr .

Berechnet für	Gefunden in %:	
Hg_2NBr :	I.	II.
Hg 81.0	81.4	81.7
N 2.82	3.46	3.74
Br 16.2	15.0	15.0

Diese Resultate, die an zwei ganz verschiedenen Präparaten erhalten wurden, sprechen nicht für eine reine Verbindung. Die zu niedrigen Resultate für Brom und der etwas zu hohe Quecksilber-

gehalt können veranlaßt sein durch Merkurinitrid, daß sich entweder bildet beim Vermischen der Lösungen von Merkuribromid und Kaliumamid oder später durch Ammonolyse der basischen Verbindung während des Auswaschens des Niederschlages für die Analyse. Die zu hohen Werte für Stickstoff sind möglicherweise durch Gegenwart von absorbiertem Ammoniak zu erklären. Beide Proben wurden im Vakuum bei Laboratoriumstemperatur getrocknet. Trotz dieser ziemlich unbefriedigenden Ergebnisse scheint kein Zweifel möglich, daß durch Einwirkung von Kaliumamid auf einen Überschuß von Merkuribromid in flüssigem Ammoniak sich ein ammon-basisches Merkuribromid bildet nach der Formel:



PESCI¹ hat Dimerkuriammoniumbromid hergestellt durch Einwirkung von wässrigem Ammoniak auf Merkuribromid.

Mercurichloramid. Ammon-basisches Mercurichlorid, $\text{H}_2\text{N.HgCl}$.
(Unschmelzbarer weißer Präzipitat. Merkuriammoniumchlorid).

Läßt man flüssiges Ammoniak auf Mercurichlorid einwirken, so erhält man ein Additionsprodukt von der Zusammensetzung $\text{HgCl}_2 \cdot 12\text{NH}_3$,² das sich in flüssigem Ammoniak nur wenig löst. Die Verbindung ist bei niederen Temperaturen fest, schmilzt ungefähr bei 0° und bildet bei gewöhnlicher Temperatur mit überschüssigem Ammoniak ein Zweiphasensystem. Bei gewöhnlicher Temperatur und gewöhnlichem Druck verliert die Verbindung $\text{HgCl}_2 \cdot 12\text{NH}_3$ Ammoniak und verwandelt sich in den wohlbekannten schmelzbaren weißen Präzipitat $\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$. Bei der Einwirkung von Ammoniak auf Mercurichlorid bildet sich als Nebenprodukt eine geringe Menge eines weißen, in Ammoniak unlöslichen Rückstandes, der aber leicht von einer Lösung von Ammoniumchlorid in flüssigem Ammoniak aufgenommen wird. Eine Probe der Substanz, die sich als der bekannte unschmelzbare weiße Präzipitat HgNH_2Cl erwies, wurde hergestellt durch Behandeln von 25 g Mercurichlorid mit überschüssigem flüssigem Ammoniak, Abgießen des Ammoniaks und der schweren Flüssigkeit $\text{HgCl}_2 \cdot 12\text{NH}_3$ von dem Rückstand und Waschen desselben in der gewöhnlichen Weise.

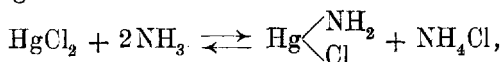
¹ *Gazz. chim. ital.* **19**, 509.

² FRANKLIN und KRAUS, *Am. Chem. Journ.* **23** (1900), 299.

- I. 0.6825 g Substanz gaben 0.6291 g HgS. Die Hälfte von 0.6825 g „ gab 0.0194 g N, die andere Hälfte gab 0.2000 g AgCl.

Berechnet für NH_2HgCl :		Gefunden in %:
Hg	79.7	79.5
N	5.7	5.6
Cl	14.1	14.5

Flüssiges Ammoniak reagiert demnach mit Merkurichlorid nach der Gleichung:



welche auf das Verhalten dieses Salzes gegen wässriges Ammoniak ausdrückt. In flüssigem Ammoniak verhindert Gegenwart einer geringen Menge von Ammoniumchlorid die Bildung des ammon-basischen Salzes. In wässriger Lösung dagegen ist ein großer Überschuss von Ammoniumchlorid erforderlich, um die Bildung eines reinen Niederschlages von $\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ sicher zu stellen.

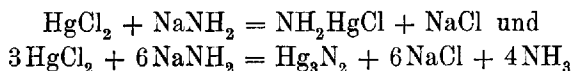
Merkurichloramid wird auch gebildet durch Einwirkung von Natriumamid auf überschüssiges Quecksilberchlorid. Keine dieser Substanzen löst sich an und für sich leicht in flüssigem Ammoniak. Das schwere flüssige Additionsprodukt des Quecksilberchlorids wurde deswegen in großem Überschuss auf das Natriumamid gegeben und blieb mit diesem unter gelegentlichem Schütteln mehrere Tage stehen. Der Rückstand wurde nach der beschriebenen Methode zur Entfernung des Natriumchlorids und des Überschusses von $\text{HgCl}_2 \cdot 12\text{NH}_3$ gewaschen. Das weisse, so erhaltene Produkt ist löslich in Ammoniaklösungen von Ammoniumsalzen und in verdünnten wässrigen Säuren. Beim Erhitzen verflüchtigt es sich ohne Explosion. Durch überschüssiges Natriumamid wird es in ein dunkelbraunes Pulver verwandelt, indem sich ohne Zweifel Merkurinitrid bildet. Die Analyse der Substanz, die in der bereits beschriebenen Weise ausgeführt wurde, ergab das folgende:

- I. 1.5847 g Substanz gaben 1.4915 g HgS. $\frac{22}{50}$ von 1.5847 g Substanz gaben 0.3778 g AgCl, und $\frac{28}{50}$ von 1.5847 g Substanz gaben 0.0482 g N.

Berechnet für NH_2HgCl :		Gefunden in %:
Hg	79.7	81.4
N	5.6	5.5
Cl	14.1	12.7

Das Produkt war offenbar nicht reines HgClNH_2 . Eine Beimischung von geringen Mengen eines basischeren Chlorids oder von Merkurinitrid würde nicht überraschen im Hinblick auf die Natur des Gemisches, aus dem der Niederschlag sich ausschied.

Die Gleichungen:



stellen die Einwirkung von Natriumamid auf Merkurichlorid in Ammoniaklösung dar.

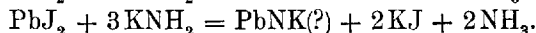
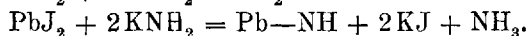
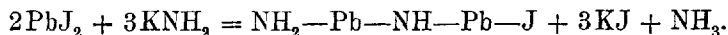
Reaktionen zwischen Bleinitrat und Kaliumamid.

Bleinitrat löst sich leicht in flüssigem Ammoniak unter Bildung einer milchigen Flüssigkeit, die durch Zusatz geringer Mengen Ammoniumsalz klar wird. Mischt man diese Lösung mit Kaliumamid, so erhält man den Niederschlag eines weissen basischen Salzes. Weitere Mengen des Kaliumamids vermehren die Quantität des Niederschlages und gleichzeitig geht dessen Farbe durch dunklere Tönungen von gelb in orangerot über. Dieser orangefarbige Niederschlag, der zuerst flockig und voluminös ist, wird nach einiger Zeit dunkler und verwandelt sich in ein dichtes Pulver. Überschufs von Kaliumamid löst den Niederschlag vollständig auf, wahrscheinlich unter Bildung von Bleiimidkalium PbNH oder Bleiamidkalium. Es wurden Versuche gemacht, die so gebildete Verbindung zu isolieren, doch haben sie biher noch nicht zu zufriedenstellenden Ergebnissen geführt, hauptsächlich, weil die Verbindung in Ammoniak sehr löslich ist und deswegen aus der Lösung nur schwer in reiner Form abgeschieden werden kann. Bestimmungen des Bleis, Stickstoffs und Kaliums in einem unreinen Produkt, ergaben Resultate, die sich roh den Formeln PbNH_2NHK oder $\text{PbNK} \cdot \text{NH}_3$ anschliessen. Ein zweites reineres Produkt, aus farblosen, effloreszenten Kristallen bestehend, ging durch eine heftige Explosion verloren, die stattfand, als bei der Vorbereitung der Substanz für die Analyse verdünnte Essigsäure damit in Berührung gebracht wurde. Weitere Versuche zur Isolierung und Analyse dieser Verbindung sollen gemacht werden.

Reaktionen zwischen Bleijodid und Kaliumamid.

Wenn Bleijodid mit gasförmigem Ammoniak zusammengebracht wird, findet bei gewöhnlichem Druck und gewöhnlicher Temperatur keine Einwirkung statt. Unter erhöhtem Druck jedoch bildet sich ein weißes Additionsprodukt, das sich leicht in flüssigem Ammoniak löst, wobei ein weißer oder schwach gelber Niederschlag eines ammon-basischen Salzes zurückbleibt. Bei Zusatz von wenig Ammoniumjodid erhält man eine vollkommen klare, farblose Lösung. Wird zu dieser Flüssigkeit Kaliumamid hinzugefügt, so entsteht, wie mit Bleinitrat, zuerst ein weißes, basisches Salz als Niederschlag, welches bei weiterem Zusatz der Ammonbase in Bleimid übergeht, das seinerseits dann durch überschüssiges Kaliumamid gelöst wird.

Die folgenden Gleichungen stellen die Einwirkung von Kaliumamid auf Bleijodidlösungen dar:



Ähnliche Gleichungen stellen die Einwirkung von Kaliumamid auf Bleinitrat dar.

Bleimid PbNH .

Die Darstellung von reinem Bleimid ist mit beträchtlichen Schwierigkeiten verknüpft, hauptsächlich deswegen, weil durch einen Überschufs des Fällungsmittels nicht mit Sicherheit das basische Salz ausgeschlossen werden kann. Eine Reihe von Versuchen wurde ausgeführt zur Darstellung von Bleimid durch Einwirkung von Kaliumamid auf Bleinitrat in Ammoniaklösung; sie gaben jedoch alle Produkte, die mehr oder weniger mit basischen Salzen verunreinigt waren. Nach den ersten vorläufigen Versuchen wurden die folgenden Resultate erhalten:

- I. 0.5612 g Substanz gaben 0.7452 g PbSO_4 und 0.0353 g N.
- II. 0.3056 g „ „ 0.4028 g PbSO_4 „ 0.0206 g N.
- III. Eine Hälfte von 2.0229 g Substanz gab 1.0360 g PbSO_4 und 0.0019 g K_2SO_4 .¹ Die andere Hälfte von 2.0229 g Substanz gab 0.0672 g N und 0.486 g NO_3 .
- IV. 0.1670 g Substanz gaben 0.2178 g PbSO_4 und 0.0109 g N.
- V. 0.8930 g „ „ 0.9432 g PbS „ 0.0533 g N.

¹ 0.0019 g K_2SO_4 sind das Äquivalent von 0.0022 g oder 0.21 % KNO_3 , die nach dem Waschen im Niederschlage blieben.

Berechnet für		Gefunden in %:				
PbNH:		I.	II.	III.	IV.	V.
Pb	93.3	90.7	90.2	88.7	89.2	91.7
N	6.3	6.25	6.75	6.7	6.55	6.0
NO ₃	—			4.8		

Zur Stütze der Annahme, daß der zu geringe Gehalt an Blei in diesen Präparaten auf noch vorhandenes ammon-basisches Salz zurückzuführen sei, dienen die Beobachtungen, daß alle diese Substanzen deutlich hellere Farbe zeigten, als das Bleiimid, welches in der unten beschriebenen Weise aus Bleijodid bereitet war. Außerdem zeigten Prüfungen auf Nitrats bei dem Präparat 3 die Anwesenheit von Salpetersäure in dem angegebenen Betrage.

Nachdem die beschriebenen Versuche zur Darstellung reinen Bleiimids fehlgeschlagen waren, zeigte sich, daß das folgende Verfahren zu einem annähernd reinen Produkt führt. In eine Lösung von Kaliumamid wurde eine Bleijodidlösung langsam und in kleinen Portionen eingetragen, bis sich eine beträchtliche Menge des orangefarbenen Niederschlages gebildet hatte. Der Rohrinhalt wurde sorgfältig durchgeschüttelt und der Niederschlag blieb hierauf zwei Stunden oder länger in Berührung mit der Mutterlauge stehen, wobei er sich dunkler färbte und in eine dichte pulverförmige Masse überging. Nach dem Waschen mit flüssigem Ammoniak in der üblichen Weise und dem Trocknen im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur erhielten wir die folgenden Resultate:

- I. 0.1956 g Substanz gaben 0.2101 g PbS.
 II. 0.5689 g „ „ 0.7674 g PbSO₄ und 0.0365 g N.

Berechnet für		Gefunden in %:	
PbNH:		I.	II.
Pb	93.3	93.2	92.2
N	6.3	(5.6) ¹	6.4

Direkte Versuche zeigten, daß Jod in diesen Präparaten nicht vorhanden war.

Trockenes Bleiimid erhält man nach diesem Verfahren in Form einer dichten amorphen Masse von rotbrauner Farbe. Es explodiert heftig beim Erhitzen oder bei der Berührung mit Wasser und ver-

¹ Große Ammoniakverluste fanden während der Analyse statt.

dünnten Säuren. Nach Zersetzung durch die langsame Einwirkung von Wasserdampf löst es sich leicht in verdünnter Essigsäure oder in Kaliumhydroxydlösung.

Ammon-basisches Bleijodid, $\text{Pb}_2\text{N}_2\text{H}_3\text{J}$ oder $\text{NH}_2\text{—Pb—NH—Pb—J}$
oder Pb—N—Pb—J.NH_3 oder $\text{PbNH.PbNH}_2\text{J}$.

Wenn Kaliumamidlösung auf eine Bleijodidlösung gegossen wird, scheidet sich ein Niederschlag aus, der oben orangefarbig ist und unten, wo die beiden Lösungen sich berühren, rein weiß erscheint. Von der unteren Seite des Niederschlages, der eine Zone zwischen den beiden Lösungen bildet, fällt das weiße basische Jodid nach und nach durch die Bleijodidlösung auf den Boden des Rohres, während sich an der oberen Fläche des Niederschlages das orangefarbige Bleiimid in überschüssigem Kaliumamid löst. Schütteln des Rohres, solange das Bleijodid im Überschuss ist, verwandelt das Bleiimid in basisches Salz. Man erhält die Substanz so in Form eines voluminösen weißen Niederschlages, der sich nicht auf einen kleinen Raum zusammenballt. Sorgfältiges Waschen des Niederschlages durch Dekantation ist deswegen eine zeitraubende Operation. Lässt man das Ammoniak entweichen, so bleibt die Substanz auf dem Boden der Röhre in Form von weißen Massen zurück, welche Ammoniak verlieren, und dabei die Farbe von gelb in dunkelbraun ändern, wenn die Temperatur allmählich auf 200° gesteigert wird. Basisches Bleijodid ist löslich in der Ammoniaklösung von Ammoniumsalzen, durch Kaliumamid wird es in Bleiimid übergeführt, worauf weiterer Zusatz von Kaliumamid den Niederschlag auflöst; hierbei bildet sich wahrscheinlich eine Kaliumverbindung der Formel PbNK oder NH_2PbNHK , wie oben angegeben. Die Substanz ist nicht explosiv. Die folgenden analytischen Daten wurden erhalten:

I. Diese Probe verlor ihre reine weiße Farbe und wurde beim Erhitzen im Vakuum auf 100° zitronengelb. 1.0912 g Substanz gaben 0.8898 g PbS und 0.0647 g N.

II. Diese Probe war nach dem Trocknen bei Laboratoriums-temperatur gelblich, wahrscheinlich wegen Ammoniakverlustes oder wegen Beimischung einer kleinen Menge Bleiimid.

0.2582 g Substanz gaben 0.2709 g PbSO_4 und 0.0541 g Jod.

III. Dieses Präparat wurde im Vakuum bei langsam bis 200° steigender Temperatur getrocknet, bis weiter kein Ammoniak abgegeben wurde. Die Farbe der Verbindung ging hierbei in dunkel-

braun über. 0.7370 g der weißen Verbindung gaben beim Erhitzen auf 200° einen Ammoniakverlust von 0.0252 g. Für den Verlust von 1 Mol. Ammoniak aus $\text{Pb}_2\text{NJ} \cdot 2\text{NH}_3$ berechnen sich 2.9%; gefunden wurden 3.4%.

0.6758 g der Substanz gaben nach Erhitzen auf 200° 0.7185 g PbSO_4 und 0.0332 g N.

Berechnet für:			Gefunden in %:		
$\text{Pb}_2\text{NJ} \cdot \text{NH}_3$	$\text{Pb}_2\text{NJ} \cdot 2\text{NH}_3$		I.	II.	III.
Pb 72.4	70.3		70.8	71.7	72.8
N 4.9	7.1		5.9	—	4.9
J 22.2	21.6		—	20.9	—

Die weiße Substanz ist deswegen wahrscheinlich die Verbindung $\text{Pb}_2\text{NJ} \cdot 2\text{NH}_3$. Es kann wohl kein Zweifel sein, daß die Formel $\text{Pb}_2\text{NJ} \cdot \text{NH}_3$ oder vielleicht besser $\text{NH}_2\text{—Pb—NH—Pb—J}$ die Zusammensetzung der dunkelbraunen Verbindung darstellt, die beim Erhitzen des weißen Salzes im Vakuum auf 200° entsteht.

Ammonbasisches Bleinitrat $\text{Pb}_2\text{N}(\text{NO}) \cdot n\text{NH}_3(?)$.

Die basische Verbindung, die sich, wie beschrieben,¹ bei der Einwirkung von Kaliumamid auf Bleinitrat bildet, wird als weißes oder schwach gelbes amorphes Pulver erhalten, das sich nicht gut absetzt und deswegen nur schwierig auszuwaschen ist. Beim Hineinwerfen geringer Mengen des trockenen Produktes in Wasser tritt heftige Zersetzung ein und bei größeren Stücken ist die Zersetzung bisweilen von einer Explosion begleitet; auch beim Erhitzen im Glasrohr explodiert die Substanz. Zurzeit kann über diese Verbindung nur gesagt werden, daß Blei- und Ammoniakbestimmungen in zwei wenig gewaschenen Proben sie als eine ammon-basische Mischung erkennen ließen. Analysen von zwei Präparaten gaben 79.0% und 79.8% Blei, 7.6 und 7.2% Stickstoff und 4.9 und 1.0% Kaliumnitrat, welches während des Auswaschens nicht entfernt worden war. Die Resultate einer weiteren Untersuchung dieser Verbindung sollen später mitgeteilt werden.

Wismutnitrid BiN .

Bringt man Wismutjodid mit flüssigem Ammoniak in Berührung, so geht es schnell in Lösung, wobei ein rotbrauner Rückstand bleibt,

¹ Vergl. S. 26.

vermutlich ein basisches Salz, dessen Menge durch Zusatz von Kaliumamid zur Lösung vermehrt wird. Läßt man Wismutjodidlösung in eine Lösung von Kaliumamid einfließen, so bildet sich ein dunkler brauner Niederschlag und gleichzeitig scheidet sich mehr oder weniger metallisches Wismut als Spiegel auf den Wänden des Einschlufrohres ab. Der Niederschlag setzt sich gut ab und kann leicht ausgewaschen werden. Beim Trocknen geht seine Farbe in sehr dunkles Braun, fast in Schwarz über und allmählich scheint Zersetzung stattzufinden, wie daraus hervorgeht, daß beim Behandeln des trockenen Niederschlags mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure zur Vorbereitung für die Analyse immer metallisches Wismut zurückbleibt. Beim Erhitzen explodiert die trockene Substanz, und ebenso bei der Berührung mit Wasser und verdünnten Säuren. Sie ist so empfindlich, daß 4 von den 8 Versuchen zu ihrer Herstellung mit Explosionen endeten. Für die Analyse wurde die trockene Substanz durch langsame Einwirkung von Wasserdampf zersetzt, worauf Probe I in Salpetersäure, Probe II und III mit verdünnter Salzsäure gelöst wurden. Vollständige Lösung unter Entwicklung von roten Dämpfen erfolgte bei dem ersten Präparat durch Salpetersäure; bei den anderen beiden Präparaten blieben Rückstände von metallischem Wismut ungelöst nach der Einwirkung von verdünnter Salzsäure.

Auch Wismutbromid löst sich leicht in flüssigem Ammoniak unter Abscheidung einer voluminösen weißen Masse eines basischen Salzes, das sich im Überschuß von Ammoniumbromid löst. Diese Lösung gibt denselben braunen Niederschlag von Wismutnitrid beim Zusatz einer Lösung von Kaliumamid. Das Präparat 3 war aus Wismutbromid hergestellt.

I. 0.0986 g Substanz gaben nach Lösen in verdünnter Salpetersäure 0.1070 g Bi_2O_3 und 0.0037 g N.

II. Die eine Hälfte von 0.2779 g der mit verdünnter Salzsäure behandelten Substanz gab 0.1380 g Bi_2O_3 und 0.00821 g N. Die andere Hälfte von 0.2779 g der Substanz gab 0.1377 g Bi_2O_3 und 0.00821 g N. Der unlösliche Rückstand ging verloren. Das Verhältnis von Bi zu N im löslichen Teil des Präparates ist 1.015:1.000.

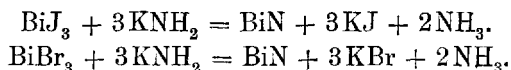
III. 0.2376 g der Substanz ließen beim Behandeln mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure 0.0335 g Rückstand und gaben 0.2350 g Bi_2S_3 und 0.0128 g N.

Berechnet	Gefunden in %:		
für BiN:	I.	II.	III.
Bi 93.7	97.3	89.2	80.4
N 6.3	3.7	5.9	5.4
Rückstand	0.0	verloren	14.1

Rechnet man den Prozentgehalt von Wismut und Stickstoff nur in den löslichen Teilen der Proben II und III aus, so erhält man die folgenden Resultate, die in bester Übereinstimmung mit der Formel BiN sind:

Berechnet	Gefunden in %:	
für BiN:	I.	II.
Bi 93.7	93.7	93.6
N 6.3	6.2	6.3

Das in der angegebenen Weise erhaltene Produkt ist demnach ein Gemisch von Wismutnitrid und metallischem Wismut. Eine reduzierende Wirkung der Kaliumamidlösung, wie die soeben beschriebene, deren Ursache nicht klar ist, wurde bisweilen bei Versuchen mit Silber-, Blei-, Quecksilber- und besonders mit Kupferverbindungen wahrgenommen. Wismutnitrid ist sowohl aus Wismutjodid als auch aus Wismutbromid nach den Gleichungen dargestellt worden:



Einwirkung von Kaliumamid auf Aluminiumjodid.

Aluminiumjodid reagiert heftig mit Ammoniakgas unter starker Wärmeentwicklung, und wenn die Reaktion sehr schnell vor sich geht, so wird viel Ammoniumjodid verflüchtigt und an den kälteren Teilen des Rohres kondensiert. Wenn man auf dem Reaktionsgemisch Ammoniak verflüssigt, so erfolgt vollständige Lösung, abgesehen von einem weissen Rückstand, der entweder ein ammonbasisches Salz oder möglicherweise eine Verunreinigung des Aluminiumjodids ist. Beim Zusatz von Aluminiumjodid zu einer Kaliumamidlösung bildet sich ein weisser Niederschlag, der sich sofort im Überschuss der letzteren löst. Ein dauernder Niederschlag entsteht, wenn Aluminiumjodid im Überschuss vorhanden ist. Dieser Niederschlag ist weiss, sehr voluminös und setzt sich schlecht ab, so dass

vollständiges Auswaschen durch Dekantieren praktisch unmöglich ist. Verdampft man die Lösung des weissen Niederschlages im Überschufs von Kaliumamid, so wird sie sehr dickflüssig, ohne irgend ein Anzeichen von Kristallisation. Es scheint deswegen, dafs die Aussichten zur Isolation eines Kalium-Aluminiumderivats von Ammoniak nicht sehr aussichtsreich sind.

Die Ergebnisse der Analyse von zwei verschiedenen Präparaten gaben für Aluminium 20.7 und 21.6%, für Stickstoff 30.9 und 29.6%, für Jod 41.8 und 44.0%, in einem dritten Präparat wurden 23.6% N gefunden. Aus diesen Zahlen läfst sich keine sehr wahrscheinliche Formel ableiten, doch stimmen sie ungefähr mit den Formeln Al_2JN_6 oder Al_2JN_5 . Der Niederschlag ist demnach vielleicht ein äquimolekulares Gemisch von Aluminiumamid $\text{Al}(\text{NH}_2)_3$ und Aluminium-Jodo-Amid $\text{AlJ}(\text{NH}_2)_2$. In jedem Falle ist es ein ammon-basisches Produkt.

Einwirkung von Ammoniak auf Antimonjodid.

Ammoniakgas wirkt auf Antimonjodid unter grosser Wärmeentwicklung und Bildung eines weissen Additionsproduktes, welches durch Einwirkung von flüssigem Ammoniak allmählich in eine rein gelbe pulverige Masse übergeführt wird. Das Produkt ist scheinbar unlöslich in Ammoniak und in einer Lösung von Ammoniumjodid oder Kaliumamid.

Die Analyse einer Probe, welche über Nacht unter einer Lösung von Kaliumamid gelegen hatte, gab 74.3% Antimon und 9.6% Stickstoff. Jod wurde nicht quantitativ bestimmt, liess sich jedoch qualitativ nachweisen. Die Analyse des Einwirkungsproduktes von Ammoniak allein auf Antimonjodid gab bei zwei Versuchen 70.8 und 73.4% Antimon; 10.8 und 9.8% Stickstoff; 15.1 und 15.7% Jod. Berechnungen aus den Mittelwerten dieser Zahlen führen angenähert zur Formel $\text{Sb}_5\text{N}_6\text{J}$. Diese Formel kann interpretiert werden als die basische Verbindung $(\text{NH}_2)_2\text{SbJ.4SbN}$ oder, was vielleicht wahrscheinlicher ist, die Reaktionsmasse ist einfach ein Gemisch von Antimonnitrid mit Antimonjodid. Ein Gemisch von 1 Mol. $\text{SbJ}_3.4\text{NH}_3$ mit 14 Mol. SbN würde genau die Zusammensetzung haben, welche den angegebenen Zahlen entspricht.

Das beschriebene unreine Antimonnitrid hat rein gelbe Farbe und explodiert — jedoch nur wenig heftig — beim Erhitzen oder beim Einwerfen in Wasser und verdünnten Säuren.

Die Antimon- und Aluminiumverbindungen werden in diesem Laboratorium weiter bearbeitet werden.

Zusammenfassung.

In dieser Arbeit ist auf den weitgehenden Parallelismus zwischen den physikalischen Eigenschaften der zwei elektrolytischen Lösungsmitteln Wasser und Ammoniak hingewiesen worden.

Die enge Analogie zwischen den Beziehungen der Säureamide, der Metall-Amide, -Imide und -Nitrile und den Metallderivaten der Säureamide zu Ammoniak einerseits und die Beziehungen der gewöhnlichen Sauerstoffsäuren, Basen und Salze zu Wasser andererseits wurde hervorgehoben und ein System zur Benennung dieser beiden Stoffgruppen vorgeschlagen.

Die Ammoniakderivate, die zu diesem Lösungsmittel dieselben Beziehungen haben, die die gewöhnlichen Salze, Basen und, Säuren zum Wasser besitzen, erhalten die Namen: Ammon-Salze, Ammon-Basen und Ammon-Säuren.

Das Wort „Ammonolyse“ wird als passende Bezeichnung für eine Klasse von Reaktionen vorgeschlagen, bei denen das Ammoniak genau dieselbe Rolle spielt, wie das Wasser bei den gewöhnlichen hydrolytischen Reaktionen.

Die sogenannten Merkuriammoniumverbindungen, die vielfach früher beschrieben sind, werden als Glieder von einer der folgenden drei Klassen von Ammonderivaten aufgefaßt:

1. Verbindungen, die zum Ammoniak in derselben Beziehung stehen wie gewöhnliche basische Verbindungen zum Wasser. 2. Salze mit Kristallammoniak und 3. gemischte ammon-basische und hydro-basische Verbindungen.

Im experimentellen Teil sind Einzelheiten der Untersuchung gegeben, aus der die folgenden allgemeinen Schlüsse gezogen werden.

Salze der schweren Metalle in Lösung von flüssigem Ammoniak reagieren mit den löslichen Amiden der Alkalimetalle unter Bildung von Amiden, Imiden oder Nitrilen der ersteren, genau so, wie sich in wässriger Lösung unlösliche Hydroxyde und Oxyde bilden.

Einige Metallsalze erleiden in Ammoniaklösung Ammonolyse, ebenso wie in Wasser hydrolytische Spaltung eintritt.

Manche Metallsalze reagieren, wenn sie im Überschufs sind, mit löslichen Metallamiden unter Bildung ammon-basischer Salze, ebenso wie sich in wässriger Lösung gewöhnliche basische Salze bilden.

Die unlöslichen Metall-Amide, -Imide, -Nitrile, sowie die ammon-basischen Salze lösen sich in Lösungen von Ammoniumsalzen, wie sich die entsprechenden Hydroverbindungen in wässrigen Säuren lösen.

Einige Ammon-Basen lösen sich im Überschufs von Kalium-amidlösung, analog der Auflösung einiger Metallhydroxyde in wässrigem Kaliumhydroxyd.

Die folgenden Verbindungen sind aus Lösungen in flüssigem Ammoniak dargestellt worden.

Silberamid, AgNH_2 .

Mercurinitrid, Hg_3N_2 .

Ammon-basisches Merkurijodid, Hg_2NJ .

Ammon-basisches Merkuribromid, Hg_2NBr .

Ammon-basisches Merkurichlorid, HgNH_2Cl .

Bleiimid, PbNH .

Ammon-basisches Bleijodid, $\text{Pb}_2\text{NJ.NH}_3$.

Wismutnitrid, BiN .

California, Stanford University, April 1905.

Bei der Redaktion eingegangen am 17. Mai 1905.
