

Beiträge zur Kenntnis der Verbindungen, welche bei der Einwirkung von Ammoniak oder Amine auf Mercurisalze entstehen.¹

Von

D. STRÖMHOLM.

Unter den ziemlich zahlreichen Gruppen von anorganischen Verbindungen, wo eine systematische Revisionsarbeit vonnöten zu sein scheint, ist obige eine unter den mehr auffallenden. Wenn man die langen Listen der Handbücher auf verschiedenen, meist amorphen Verbindungen untersucht, welche aus einer einzigen Kombination, wie z. B. Ammoniak-Quecksilberchlorid oder Ammoniak-Quecksilbernitrat erhalten sind, bekommt man den Eindruck, daß eine planmäßige Untersuchung die Chemie dieser Stoffe erheblich vereinfachen würde. Die große Menge verschiedenartiger Formeln zeigt ebenso, daß eine von rationellen Prinzipien heraus vorgenommene Systematisierungsarbeit vonnöten ist.

Die Körper, welche aus Ammoniak und Mercurisalzen HgAc_2 entstehen, können am besten in zwei Gruppen zergliedert werden, nämlich teils Körper wo $\text{Hg}:\text{Ac} = 1:2$, teils Körper wo $\text{Hg}:\text{Ac} > 1:2$. So z. B. gehören von den Chlorverbindungen das sogen. schmelzbare Präzipitat $(\text{NH}_3)_2\text{HgCl}_2$ zu jener Gruppe, das unschmelzbare Präzipitat NH_2HgCl und das Chlorid von MILLONS Basis $\text{NHg}_2\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$ zu dieser Gruppe. Eine andere, mehr aus praktischen als theoretischen Rücksichten befriedigende Einteilung wäre in Körper mit $\text{N}:\text{Ac} = 1:1$ und mit $\text{N}:\text{Ac} < 1:1$ (Körper mit $\text{N}:\text{Ac} > 1:1$ kaum bekannt).

Die zur ersteren Gruppe ($\text{Hg}:\text{Ac} = 1:2$) gehörenden Körper glaube ich nun unzweifelhaft als ammoniakalische Verbindungen

¹ Schon zum größten Teil schwedisch im Archiv för Kemi, Mineralogi och Geologi, Bd. 2, Nr. 23 (1906), publiziert.

aufzufassen zu sein. In der Literatur ist nun außer dieser Auffassung, welche natürlich betreffend der Ausführung im einzelnen von den verschiedenen Theorien über ammoniakalische Verbindungen im allgemeinen abhängig gewesen, noch eine zweite zum Ausdruck gekommen, indem man alle diese Ammoniakderivate unter ein einziges Schema zusammenzufassen gesucht. Der letzte und am meisten bekannte Versuch in dieser Richtung rührt von RAMMELSBERG¹ her, dessen Auffassungsweise seither von PESCI² so konsequent als nur möglich über das ganze Gebiet durchgeführt worden ist. Unter den in fester Form existenzfähigen Körpern mit $\text{Hg}:\text{Ac} = 1:2$ sind die Diaminverbindungen bei weitem die wichtigsten; sie geben bei Behandlung mit Wasser NH_4Ac ab und gehen in Verbindung von der zweiten Typengruppe über, zuletzt in Salze von MILLON'S Basis, welche RAMMELSBERG und PESCI $\text{N}^{\text{V}}\text{Hg}_2\text{Ac}$ schreiben; diese Reaktion ist reversibel. Sie legen nun diese letzterwähnte Verbindung für den ganzen Systematisierungsversuch zugrunde und fassen alle anderen Typen als Doppelsalze von dieser Grundsubstanz mit NH_4Ac auf, z. B. die Diaminverbindungen als $\text{NHg}_2\text{Ac} + 3\text{NH}_4\text{Ac}$. Als Beweis werden einige Reaktionen angeführt, nämlich die oben angeführte reversible Reaktion mit Ammoniumsalzen und andere welche in direktem Zusammenhang mit dieser Reaktion stehen; das nämlich das schmelzbare Präcipitat $(\text{NH}_3)_2\text{HgCl}_2$ bei Behandlung mit Kalilauge $\frac{3}{4}$ von seinem Stickstoff als Ammoniak abgibt, das unschmelzbare Präcipitat NH_2HgCl in derselben Weise die Hälfte, während in beiden Fällen das Chlorid von MILLON'S Basis zurückbleibt; weiter, das sämtliche hierhergehörende Verbindungen, wenn sie mit einer Lösung von Chlorammonium oder einem anderen Ammoniumsalze versetzt werden und über Schwefelsäure dargestellt werden, an diese eine bestimmte Menge Ammoniak abgeben. Dieses beruht natürlich darauf, das die immer entstehende Diaminverbindung in Lösung weitgehend dissoziiert ist, aber PESCI glaubt jedoch, das man durch Bestimmung der abgegebenen Menge Ammoniak entscheiden kann, welcher großer Teil des gesamten Stickstoffgehaltes ursprünglich in der Grundkomplexe NHg_2Ac gebunden war. Diese Auffassung hat so viel Aufmerksamkeit gewonnen, das sie in DAMMER'S bekanntem Handbuche der ganzen Darstellung zugrunde gelegt ist. HOFMAN und MARBURG³ haben schon die Beweiskraft

¹ Journ. prakt. Chem. 38, 558.

² Gazz. 19, 509; 20, 485 u. a.

³ Ann. 305, 191.

einiger dieser Reaktionen bestritten, aber **PESCI**¹ hat seine Auffassung aufrecht gehalten. — Meinetwegen kann ich nur sagen, daß ich die sämtlichen angeführten Gründe völlig wertlos für die Beurteilung der Formel finde. Es ist nämlich sowohl aus der zuletzt angeführten Reaktion wie aus anderen Gründen sicher, daß diese Körper in Lösung weitgehend dissoziiert sind; es können in der Lösung nebeneinander eine Menge Systeme, welche miteinander im Gleichgewicht sind, vorkommen; man kann dann nicht aus dem Umstand, daß zwei verschiedene feste Substanzen gleichzeitig mit einer ähnlichen Mischung im Gleichgewicht stehen, den Schluß ziehen, daß ihre Formeln in irgendeinem einfachen, aus der Zusammensetzung der Flüssigkeit leicht zu entnehmenden Zusammenhang miteinander zu stellen seien. Ein ähnlicher Satz gilt mehr oder weniger für nicht dissoziierte Körper, für organische Stoffe, ebenso für mehr beständige ammoniakalische Verbindungen, aber nicht für ähnliche Stoffe wie die hier vorliegenden. Wie unsicher ähnliche Schlüsse sind, ist leicht zu zeigen: einerseits besteht in Anwesenheit von Wasser das Gleichgewicht $(\text{NH}_3)_2\text{HgCl}_2 \rightleftharpoons \text{NH}_2\text{HgCl} + \text{NH}_4\text{Cl}$, andererseits bestehen in trockenem Zustande Gleichgewichte von dem Typus $(\text{NH}_3)_2\text{HgCl}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3 + \text{HgCl}_2$. Wenn man aus diesen Relationen Schlüsse über die Formel ziehen wollte, würde man in den zwei Fällen völlig verschiedene Resultate bekommen; aber ähnliche Schlüsse sind als unbefugt abzuweisen. Von den Formeln, welche man für ähnliche Körper aufstellt, muß man nicht so viel verlangen wie von den Formeln für organische Körper. Die Hauptforderung ist nur, daß das benutzte Schema so ungezwungen und geschmeidig als möglich alle gekannten Verbindungen der Gruppe aufzunehmen vermag; natürlich ist, daß wenn man durch Untersuchungen auf die Lösungen irgendeine Kenntnis über die der existierenden Molekularten bekommen kann, auch hierauf Rücksicht zu nehmen ist. — Aus mehreren Gründen müssen nun die **RAMMELSBERG-PESCI**schen Formeln als unangemessen und geradezu unmöglich angesehen werden. Die komplizierten und unerquicklichen Formeln, welche **PESCI** und seine Schüler sowie **RAY** oft konstruieren müssen, um sein Schema durchzuführen, machen keinen günstigen Eindruck. — Das Schema zerbricht weiter völlig die Analogien, welche zwischen den Ammoniakderivaten und den Aminderivaten bestehen, was schon **HOFMAN** und **MARBURG** als den bündigsten Teil ihrer Kritik scharf

¹ *Gazz.* 30, 1. 130.

hervorgehoben. So sind von den drei Basen Ammoniak, Benzylamin und Pyridin Verbindungen mit Quecksilberchlorid bekannt, welche auf 1 HgCl_2 2 Mol. der Base enthalten. Diese Verbindungen, welchen am meisten ungezwungen ganz gleichartige Formeln zuerteilt werden, schreibt uns PESCİ so: $\text{NHg}_2\text{Cl} + 3\text{NH}_4\text{Cl}$; $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NHHgCl} + \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_3\text{Cl}$; $(\text{C}_6\text{H}_5\text{N})_2\text{HgCl}_2$. — Weiter erheischen die RAMMELSBERG-PESCİschen Formeln dringend, daß diese Doppelsalze von Ammonium von Doppelsalzen von Metallen, wie z. B. Kalium, entsprechen werden; ähnliche sind jedoch nicht in der Literatur erwähnt und, wie ich weiter unten zeigen werde, existieren auch nicht. Zuletzt und als am meisten beweisend mag angeführt werden, daß, wie unten gezeigt werden wird, es angenommen werden muß, daß in den Lösungen dieser Körper (in ammoniumsalzhaltigem Wasser) wirkliche ammoniakalische Verbindungen bestehen; natürlich kann man dann mit gutem Recht annehmen, daß ein ähnlicher fester Körper wie $(\text{NH}_3)_2\text{HgAc}_2$ als eine ammoniakalische Verbindung aufzufassen sei.

Betreffend der zweiten Gruppe hierhergehörender Körper ($\text{Hg}:\text{Ac} > 1:2$) ist es schwieriger, sichere Formeln anzugeben. — Diese Schwierigkeit ist jedoch bei den wasserfreien Körpern weniger fühlbar. Von ähnlichen Substanzen habe ich bei den Ammoniakderivaten nur Repräsentanten für zwei Typen 1. NHg_2Ac und 2. NH_2HgAc gefunden; Körper mit dem Verhältnis $\text{Hg}:\text{Ac}$ größer als in 1, ebenso wie Zwischenglieder zwischen 1 und 2, scheinen nicht zu existieren. Betreffend Zwischenglieder zwischen 2 und dem Diamintypus dürften solche bei der Chloridreihe nicht existieren; bei der Nitratreihe, wo die Untersuchung weniger beweisend ist, habe ich wenigstens keine bekommen. Von den Derivaten von primären Aminen habe ich auch Repräsentanten für zwei Typen bekommen, 1. $(\text{RN})_2\text{Hg}_2\text{Ac}_2$ und 2. RNHHgAc . Für die Formulierung der Ammoniakderivate gibt es, wenn wir von der RAMMELSBERG-PESCİschen absehen, in der Literatur zwei Vorschläge: sie werden aufgeföhrt entweder als Derivate von einem Ammoniumsalze, so daß zwei oder vier Wasserstoffatome durch einen bzw. zwei Quecksilberatome ersetzt worden sind oder als Derivate von Ammoniak, so daß Wasserstoff von dem einwertigen Radikal HgAc oder von dem zweiwertigen Atom Hg ersetzt ist. Im allgemeinen hat man NH_2HgAc als ein Ammoniakderivat, NHg_2Ac als ein Ammoniumderivat aufgeföhrt. In der Tat entsprechen beide Formeln gleich gut seinem Zweck, beide Schemata umfassen gleich gut das Gebiet. Nun hat

wohl die Ammoniumformel für quecksilberchloridreiche Stoffe eine etwas größere Kapazität; so z. B. könnte man aus $(RN)_2Hg_3Cl_2$ bei Addition von $HgCl_2$ nach der Ammoniakformel höchstens ein Körper $RN = (HgCl)_2$, nach der Ammoniumformel auch ein Körper $RN \begin{matrix} \swarrow Cl \\ \searrow (HgCl)_2 \end{matrix}$ erwarten; in der Tat habe ich nun bei Äthylamin einen Körper, welcher letzterer Formel entspricht, bekommen, aber dies kann keine Entscheidung herbeiführen, denn er wird ebensogut als Additionsderivat, z. B. $RN = (HgCl)_2 + HgCl_2$, geschrieben. Unter solchen Umständen sind irgendwelche bindenden Gründe für diese oder jene Auffassung gar nicht zu finden; es ist angesehen worden, daß der Umstand, daß MILLONS Basis, mit den Lösungen von Alkalisalzen geschüttelt, nach GERESHEIM¹ den negativen Radikal aufnimmt, so daß reines Alkalihydrat zurtückbleibt, dafür spreche, daß MILLONS Basis eine so starke sei, daß die Ammoniumformel vorzuziehen wäre. In der Tat ist es deutlich, daß der angeführte Grund wohl nicht aller Beweiskraft entbehrt, aber jedoch gar nicht entscheidend ist. Wenn ich also keine entscheidenden Gründe finden kann, finde ich es jedoch völlig unzumutbar, ein Schema für den einen, ein anderes für den anderen Körper zu benutzen; ich ziehe im folgenden die Ammoniakformel vor, welche mehr gleichartig mit auf anderen Gebieten benutzten Formeln zu sein scheint, während dagegen metallsubstituierte Ammoniumsalze nicht sicher bekannt sind.

Größere Schwierigkeiten begegnet man bei den zu dieser Gruppe gehörenden Körpern, welche Wasser enthalten. Hier ist eine ganze Menge verschiedenartiger Schemata möglich und diese Möglichkeiten sind in der Literatur recht gewissenhaft ausgenutzt. Eine ähnliche Verbindung wie $NHg_2Cl + H_2O$ kann man schreiben teils wie ich es eben getan habe, als ein Wasseradditionsprodukt von NHg_2Cl , teils so, daß das Wasser in die Formel eingezogen

wird, entweder $N \begin{matrix} \swarrow H \\ \searrow HgOH \\ \searrow HgCl \end{matrix}$, oder als ein HgO -Additionsderivat von

NH_2HgCl , z. B. $N \begin{matrix} \swarrow H_2 \\ \searrow HgO \cdot Hg \cdot Cl \end{matrix}$, oder $NH_2Hg(HgO)Cl$, oder wie man sonst den Körper als ein basisches Salz formulieren will; diese Formeln können natürlich leicht in das Ammoniumsalzschemata eingefügt werden. Wenn die Substanz noch $\frac{1}{2}$ Mol. Wasser enthielte,

¹ Ann. 195, 373.

könnte sie auch als ein basisches Salz des Diaminchlorids, also $(\text{NH}_3)_2\text{HgCl}_2 \cdot 3\text{HgO}$, geschrieben werden. Wasserfrei sind nun von den von mir untersuchten Verbindungen das Amidchlorid und (entgegen Literaturangaben) das Amidnitrat, ebenso die Derivate von Aminen. Es sind also nur die Verbindungen von dem Typus NHg_2Ac , für welche die Frage von Gewicht ist; einige sind wasserfrei, wie Jodid (nach FRANÇOIS)¹ und Nitrat, aber sehr viele sind wasserhaltig und halten oft das Wasser stark gebunden; in der Literatur werden diese („Salze von MILLONS Basis“) oft von jenen prinzipiell geschieden; noch der jüngste Systematiker auf diesem Gebiete, FRANKLIN,² scheidet die wasserhaltigen und wasserfreien Verbindungen voneinander. Für eine solche prinzipielle Unterscheidung habe ich jedoch keinen dringenden Grund gefunden. Nur ein solcher scheint mir gut denkbar, daß nämlich die Formel mit Krystallwasser nicht alle gekannten Verbindungen aufnehmen kann; in der Tat haben alle anderen Formeln größere Kapazität, so daß man erwarten könnte, daß noch die Salze von MILLONS Basis unter weiterer Abspaltung von NH_4Ac weitere zu dieser Klasse gehörende Körper geben könnten, daß von primären Aminen Derivate von dem Typus der MILLONSchen Salze existieren könnten u. s. f. Nun sind die in der Literatur angegebenen Trimerkur-Ammoniumverbindungen sicherlich zu streichen; betreffend der Derivate von primären Aminen habe ich, da in der Literatur ein Äthylaminderivat vom Typus der MILLONSchen Salze beschrieben war, eingehend die Äthylaminquecksilberchloridderivate untersucht und gefunden, daß kein Derivat mit dem Verhältnis $\text{Hg}:\text{Cl} > 3:2$ existiert, was auch für andere von mir untersuchten primären Amine gilt. Also ist einerseits die Formel mit Krystallwasser diejenige, welche die kleinste Kapazität besitzt, andererseits hat man in manchen Fällen Verbindungen dargestellt, welche gerade bei der Grenze dieser Kapazität liegen, aber noch nie eine, welche diese Grenze überschreitet; so lange dies das letzte Wort der Untersuchung ist, finde ich es am besten, gerade diese Formel anzunehmen, und ich sende deshalb im folgenden die wasserhaltigen Verbindungen nicht von den wasserfreien. Wir bekommen folgende Tabelle, welche alle hierhergehörenden völlig sicheren Verbindungen aufnimmt.

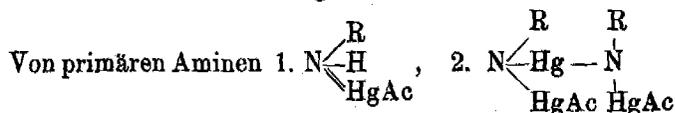
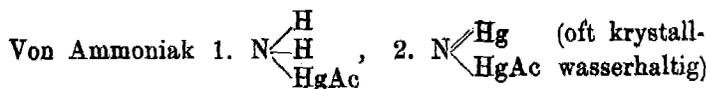
A. $\text{Hg}:\text{Ac} = 1:2$. Ammoniakalische Verbindungen.

B. $\text{Hg}:\text{Ac} > 1:2$.

¹ *Compt. rend.* 130, 572.

² *Journ. Amer. Chem. Soc.* 29 (1907), 35.

α . N:Ac = 1:1.



β . N:Ac < 1:1. Einheitliche Formeln für diese Körper könnten so geschrieben werden, daß mehr als ein Wasserstoffatom durch das Radikal HgAc ersetzt werde und in der Tat könnte, wie schon oben angedeutet, beim Benutzen von der Ammoniumformel sogar sämtliche bekannte Vertreter dieser Gruppe unter solche Formeln gebracht werden. Jedenfalls ist die Kenntnis von diesen Körpern noch nicht sehr bündig, und ich ziehe es daher vor, sie als Additionsderivate von HgAc₂ zu Körpern von den Typen B α zu schreiben.

Von den Typen B α ist der Typus 2 für Derivate von primären Aminen neu, dagegen findet man in der Literatur Angaben über Ammoniakderivate von einem analogen Typus, welche ich jedoch noch nicht habe bestätigen können.

Die experimentelle Untersuchung zerfällt in vier Teile; 1. Die Kombination NH₃—HgCl₂, 2. die Kombination primärer Amin—HgCl₂, wo jedoch nur Körper von den Typen B untersucht sind, am eingehendsten bei Äthylamin, 3. die Kombination NH₃—Hg(NO₃)₂ und 4. Pyridin-Quecksilbersalz, wo nur einige Löslichkeitsbestimmungen gemacht sind.

Die Kombination NH₃—HgCl₂.

Das Prinzip der Untersuchung war im allgemeinen, daß zu einer reinen Verbindung wachsende Mengen Wasser gesetzt wurden und jedesmal die entstandene Konzentration von NH₄Cl bei Gleichgewicht bestimmt. So lange diese sich konstant hält, liegen natürlich zwei Verbindungen auf dem Boden, wenn sie nach dem Maße der Verdünnung sinkt, liegt eine homogene Verbindung vor.

Für den ersten Teil der Versuchreihe, die Zersetzung des Diaminchlorids (NH₃)₂HgCl₂, wurde jedoch das Programm bedeutend geändert. Es gibt nämlich in der Literatur eine ähnliche systematische Untersuchung veröffentlicht, nämlich über die Jodverbindungen von FRANÇOIS,¹ welcher gezeigt hat, daß (NH₃)₂HgJ₂ direkt in NH₃J

¹ *Compt. rend.* 130, 335 (und 1024).

übergeht; jedoch hat er auch ein metastabiles Salz NH_2HgJ beobachtet. Diese Reihe kann jedoch nicht mit Wasser ausgeführt werden, weil dann HgJ_2 ausfallen würde, sondern mit Ammoniaklösung, und er hat nun gleichzeitig die Zusammensetzung der Lösung bei verschiedenen Gehalten an Ammoniak bestimmt. Er fand dann, daß sowohl der Hg-Gehalt wie der NH_4J -Gehalt der Lösung enorm anstieg als der NH_3 -Gehalt vergrößert wurde. Eine theoretische Diskussion teilt er nicht mit; jedoch ist es klar, daß die Beobachtung von Interesse ist, da das Ansteigen der Hg-Gehalte wahrscheinlich als ein Beweis für das Vorkommen von höheren ammoniakalischen Verbindungen in der Lösung zu deuten ist, während daß das Ansteigen der NH_4J -Gehalte theoretisch unerklärt dasteht. Ich glaubte daher, daß es von Interesse sei, auch bei dem Chlorid Bestimmungen über die Zusammensetzung der über zwei Phasen gesättigten Lösung bei wechselndem NH_3 -Gehalte zu machen.

Ich will zuerst die Methoden erwähnen, welche ich für die Analyse von festen Stoffen oder von Lösungen benutzt habe. In festen Stoffen wurden Hg und N derart bestimmt, daß die Substanz in Salzsäure gelöst (Lösungen wurden nur mit Salzsäure angesäuert), dann mit H_2S gefällt wurde; HgS wurde gewogen; das Filtrat wurde auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, NH_4Cl wurde gewogen; beim Abdampfen der sauren Lösung kann kein Verlust erlitten werden und sobald festes Salz sich auszuschcheiden anfängt, wird die Erhitzung moderiert, so daß das Wasserbad nur noch gelinde erhitzt ist; unter diesen Umständen wurde niemals ein Verlust an NH_4Cl beobachtet. — Für die Bestimmung von Cl in Lösungen wie in festen Körpern wurde mit Schwefelsäure angesäuert, bzw. in schwefelsäurehaltigem Wasser gelöst und mit H_2S gefällt; das Filtrat von HgS stand einige Zeit, so daß das meiste H_2S verdunstete, dann wurde reiner CuSO_4 in geringem Überschufs zugefügt, filtriert, aus dem Filtrat wurde AgCl gefällt; in der CuS -Fällung habe ich nur höchst kleine Spuren von Cl gefunden, die Methode kann daher keine Fehler herbeiführen. — Feste Stoffe, welche nicht leicht in Schwefelsäure löslich waren, wurden mit Kalk geblüht.

Ammoniakalische Lösungen im Gleichgewicht mit dem System $(\text{NH}_3)_2\text{HgCl}_2 - \text{NH}_2\text{HgCl}$.

Überschüssiges Diaminchlorid wurde während 5 Tage mit der Ammoniaklösung geschüttelt, dann wurde Analyse gemacht. In einigen Fällen wurde dann eine Lösung von NH_4Cl in derselben

Ammoniaklösung von einer ein wenig höheren NH_4Cl -Konzentration als die über die Kombination gesättigte zugesetzt, dann wurde während weiterer 5 Tage geschüttelt; die so bekommenen Werte sind mit α nach der Ziffer ausgezeichnet. In der Tabelle steht zuerst die Nummer des Versuches, die die Konzentrationen von NH_3 , Hg und Cl in Äquivalentnormalität, so die Konzentration von NH_4Cl , durch Abziehen von C_{Hg} von C_{Cl} bekommen. Die Bedeutung der übrigen Kolonnen wird später erwähnt. — Die Temperatur 17.5° .

Nr.	C_{NH_3}	C_{Hg}	C_{Cl}	$C_{\text{NH}_4\text{Cl}}$	$O^{\text{NH}_3}/C_{\text{Hg}}$	$\left[1 - \frac{C_{\text{NH}_3}}{14.1}\right] \frac{O^{\text{NH}_3}}{C_{\text{Hg}}}$
[1	0	0.00529	0.38687	0.38158]	—	—
2	0.0931	0.00047	0.40556	0.40509	—	—
3	0.19	0.00034	0.41180	0.41146	—	—
4	0.465	0.00108	0.41539	0.41431	200	193
4a	0.465	0.00108	0.43653	0.43545	200	193
5	0.93	0.00280	0.41759	0.41479	309	288
6	1.86	0.00826	0.41550	0.40724	419	356
7	3.697	0.02665	0.40277	0.37612	513	373
7a	3.697	0.02685	0.40316	0.37631	513	373
8	4.604	0.03878	0.39835	0.35957	547	368
9	5.340	0.04712	0.41034	0.36322	605	354
10	6.078	0.05801	0.42021	0.36220	637	356

Ich bemerke zuerst, daß der Wert 1, für reines Wasser, welcher nicht in derselben Versuchsreihe als die anderen erhalten wurde, vielleicht nicht den anderen völlig vergleichbar ist. — Ich will dann zuerst die Werte für die NH_4Cl -Konzentrationen diskutieren. — FRANKLIN¹ hat für reines Wasser die NH_4Cl -Konzentration von 0.49 norm. bei 25° (nach Privatmitteilung) gefunden, wobei der Temperaturkoeffizient nicht unbedeutend ist. — Wir sehen, daß die Werte 7 und 7a identisch sind, dagegen 4 bedeutlich niedriger als 4a; also war bei den höheren Ammoniakkonzentrationen das Gleichgewicht nach 5 Tagen erreicht, dagegen nicht bei den niederen, die Zahlen sind in jenen Fällen exakt, in diesen zu niedrig. Wir sehen, daß die Zahlen nicht völlig konstant sind. Bei den niederen Ammoniakgehalten steigen sie schwach bei steigendem NH_3 -Gehalt; ob dies eine theoretische Bedeutung hat, muß unentschieden bleiben, denn es ist möglich, daß die Ansteigung nur scheinbar ist und dadurch völlig zu erklären, daß der Abstand

¹ Journ. Amer. Chem. Soc. 29, 40.

von der wirklichen Gleichgewichtskonzentration größer ist, um so niedriger der NH_3 -Gehalt zufolge des oben gezeigten Vermögens des Ammoniaks, den Eintritt des Gleichgewichtszustandes zu beschleunigen, so daß vielleicht die Gleichgewichtskonzentrationen bei niederen NH_3 -Gehalten ziemlich gleich sind. Bei höheren NH_3 -Gehalten wird ein ausgesprochenes Sinken der NH_4Cl -Konzentrationen bei steigendem NH_3 -Gehalt (von 0.425 [Mittel zwischen 4 und 4a] zu etwa 0.36) beobachtet. Die Gleichgewichtsgleichung $(\text{NH}_3)_2\text{HgCl}_2 \rightleftharpoons \text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_2\text{HgCl}$ zeigt, daß wenn die zwei quecksilberhaltigen Körper auf dem Boden liegen, die Gleichung $C_{\text{NH}_4\text{Cl}} = K$ gelten muß. Oder anders geschrieben: Wenn wir die Gleichung $(\text{NH}_3)_2\text{HgCl}_2 + \text{OH}' \rightleftharpoons \text{NH}_2\text{HgCl} + \text{NH}_3 + \text{Cl}' + \text{H}_2\text{O}$ einsetzen, gibt diese $C_{\text{OH}'}$ = $K C_{\text{NH}_4\text{Cl}} C_{\text{Cl}'}$ oder mit Berücksichtigung von $C_{\text{OH}'} = k \frac{C_{\text{NH}_3}}{C_{\text{NH}_4}}$ endlich $C_{\text{NH}_4\text{Cl}} C_{\text{Cl}'} = K$.

Der Ammoniakgehalt kann, so lange dieselben Substanzen auf dem Boden liegen, nur derart auf die Sättigungskonzentrationen einwirken, daß es die Löslichkeit von NH_4Cl ändert. Die Gleichung $C_{\text{NH}_4\text{Cl}} = k$ sagt, daß in den verschiedenen Lösungen NH_4Cl immer mit demselben Partialdruck auftreten muß, das heißt, daß die verschiedenen Sättigungskonzentrationen ungefähr denselben Bruchteil der Sättigungskonzentration über reinem NH_4Cl betragen müssen. Ich habe daher die Löslichkeit von NH_4Cl in Wasser und in zwei Ammoniakproben bei 17.5° bestimmt. Analyse ist durch Cl-Bestimmung in einer abgemessenen Probe gemacht; mit C_{NH_3} wird der NH_3 -Gehalt der entstandenen Lösung gemeint.

C_{NH_3}	$C_{\text{NH}_4\text{Cl}}$
0	5.4846
0.15	5.4200
4.757	5.0816

Ob die Werte, welche für reines Wasser höher als die Literaturangaben sind, absolut völlig richtig sind, habe ich nicht näher untersucht, aber die relative Richtigkeit ist dagegen unzweifelhaft; wir finden ein Sinken von etwa 7%. Das Sinken des NH_4Cl -Gehaltes von 4—4a zu 8, wo die Erhöhung des NH_3 -Gehaltes etwa entsprechend ist, betrug 15%. Nun ist es ja jedoch das Produkt $C_{\text{NH}_4\text{Cl}} C_{\text{Cl}'}$, welches das Gleichgewicht bestimmt, und in 8 gibt es nun vielmehr Chlor als Aminchlorid (jedoch von unbekannter Dissoziation) als in 4. Da nun hinzukommt, daß eben der Wert 8,

wenn wir die umgebenden Werte betrachten, auffallend niedrig und vielleicht nicht fehlerfrei vorkommt, so kann man sagen, daß in den Werten für die NH_4Cl -Konzentrationen kaum etwas theoretisch Abnormes vorliegen dürfte.

Ich gehe dann zur Diskussion der Werte für die Hg-Konzentrationen über. Die Löslichkeit in reinem Wasser ist zwar klein, jedoch vielfach größer als in den schwach ammoniakhaltigen Lösungen 2 und 3. Dies kann nur in einer Weise gedeutet werden; in der Lösung ist das Diaminchlorid weitgehend in NH_3 und HgCl_2 , bzw. eine niedere Aminverbindung, dissoziiert; wenn die NH_3 -Konzentration vermehrt, muß die Hg-Konzentration vermindert werden. Betreffend die Werte für die Hg-Konzentration in reinem Wasser gilt, daß ich bei verschiedenen Versuchen sehr wechselnde Werte bekommen, oft viel höher als der in der Tabelle verzeichnete; dies ist ja nicht überraschend, da der geringste Verlust an Ammoniak durch Verdunsten oder Salzbildung (mit in dem Wasser gelösten CO_2), die Hg-Konzentration sehr bedeutend beeinflussen muß. — Wir sehen weiter, daß der Hg-Gehalt bei niedrigen NH_3 -Gehalten ein Minimum passiert und dann bei steigenden NH_3 -Gehalten kontinuierlich wächst. Dies kann nur auf dem Entstehen von NH_3 -Additionsprodukten beruhen, so daß Gleichgewichtsgleichungen von folgender Form die Löslichkeit regulieren:



Da aus den Werten 2 und 3 zu sehen ist, daß die Konzentration von Diaminchlorid in den Lösungen verschwindend klein ist, kann man ohne größeren Fehler den ganzen Hg-Gehalt als in der Form von höheren Ammoniakverbindungen anwesend annehmen. Wenn in obiger Formel $x = 1$ zu setzen wäre, würde der Hg-Gehalt dem NH_3 -Gehalt proportional ansteigen, aber man sieht ohne weiteres, daß er schneller ansteigt. Wenn $x = 2$ wäre, würde der Wert $C^2_{\text{NH}_3} / C_{\text{Hg}}$ konstant sein, aber wir sehen aus den Werten der nächst letzten Kolumne der Tabelle, daß der Hg-Gehalt langsamer als dem Quadrate des NH_3 -Gehaltes proportional ansteigt. Wenn mehrere verschiedene ammoniakalische Verbindungen entstanden, würden natürlich die NH_3 -reicheren eine um so größere Rolle spielen, je höher die NH_3 -Konzentration; die Werte der nächst letzten Kolumne würden dann erst ansteigen, und sich entweder einem konstanten Wert nähern (wenn der höchste x -Wert 2 wäre) oder auch ein Maximum passieren und dann sinken; nichts Ähnliches findet

statt. Mit irgendeinem Wert von α zwischen 1 und 2 (welcher übrigens keine theoretische Bedeutung haben würde) bekommt man auch nicht ein Konstant. Die gefundenen Werte scheinen also unerklärlich. Es ist jedoch zu bemerken, daß die angeführten Regelmäßigkeiten nur dann gelten würden, wenn die Konzentration von dem Bodenkörper $(\text{NH}_3)_2\text{HgCl}_2$ bei allen NH_3 -Konzentrationen als konstant zu betrachten wäre. Wenn wir dagegen annehmen, daß diese Konzentration bei steigendem NH_3 -Gehalt sinkt, so wäre ($\alpha = 2$, $m = 1$) in der Gleichgewichtsgleichung:

$$C_{(\text{NH}_3)_2\text{HgCl}_2} \cdot C_{\text{NH}_3}^2 = K \times C_{(\text{NH}_3)_2\text{HgCl}_2},$$

also $C_{(\text{NH}_3)_2\text{HgCl}_2}$ nicht als konstant, sondern als konstant $\times \left(1 - \frac{C_{\text{NH}_3}}{a}\right)$ zu setzen. Aus den Werten 6 und 10 habe ich für a den Wert 14.1 berechnet; man bekommt so die Werte der letzten Kolonne. Wir sehen, daß man keine Konstante bekommt, aber daß die Werte eben einen solchen Gang, Passieren durch ein Maximum, bekommen, welcher, wie ich oben gezeigt, zu erwarten wäre, wenn Ammoniakverbindungen von verschiedenen Typen entstehen. Die enthaltenen Werte sind also theoretisch begreiflich, wenn man annimmt, teils daß in der Lösung mehrere ammoniakalische Verbindungen von verschiedenen Typen existieren, teils daß die Sättigungskonzentration der Molekulargattung $(\text{NH}_3)_2\text{HgCl}_2$ sinkt, als die NH_3 -Konzentration steigt. — Ich habe die Werte von FRANÇOIS nicht zu berechnen versucht, bemerke nur, daß das von ihm gefundene Ansteigen des Hg-Gehaltes bei sehr hohen NH_3 -Gehalten völlig rapid wird.

Es ist zu bemerken, daß der Chlorgehalt in der ganzen eben diskutierten Versuchsreihe beinahe konstant ist, so daß Variation des Cl-Ion-Gehaltes von der Größe, daß sie in diesem Zusammenhang von Belang sein könnten, ausgeschlossen sind. Sonst ist natürlich der Hg-Gehalt mit dem Cl-Gehalt sehr variabel, was auch eine besondere Probe bestätigte; 4.6 norm. Ammoniak mit 2.2% NH_4Cl versetzt gab eine Lösung mit dem Hg-Gehalt 0.03665; derselbe Ammoniak mit 10% NH_4Cl gab eine Lösung mit dem Hg-Gehalt 0.0099. Der Rückgang ist bedeutend, jedoch scheinen die entstandenen Polyaminchloride eher binäre als ternäre Elektrolyte zu sein, wiewohl vielleicht auch Komplexbildung eine Rolle spielt. — In der letzten Abteilung werde ich ähnliche Untersuchungen über Pyridin-Quecksilbersalze mitteilen.

Ich gebe hiermit zu meiner hauptsächlichen Aufgabe, die Untersuchung der ausgeschiedenen Substanzen über; ich führe zuerst die berechnete Zusammensetzung der wichtigsten der als feste Phasen aufgefundenen Chlorverbindungen an:

Ber. für:	$(\text{NH}_3)_2\text{HgCl}_2$	NH_2HgCl	$\text{NHg}_2\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$
	Hg 65.61 %	Hg 79.56 %	Hg 85.58 %
	Cl 23.24	Cl 14.09	Cl 7.58
	N 9.18	N 5.56	N 2.99
	H 1.97	H 0.79	H ₂ O 3.85

Aus der angeführten Tabelle findet man sicher, daß in allen Fällen dieselben Bodenkörper ausgeschieden waren, und aus nicht angeführten Daten habe ich berechnet, daß in den verschiedenen Proben der Prozentgehalt umgewandeltes Diaminchlorid sehr verschieden war; so war bei 7a 40% von der für 1 Mol. NH_4Cl berechneten Menge abgegeben, bei 7 66%. Ein besonderer Versuch zeigte, daß, wenn nur 14.5% des möglichen NH_4Cl -Gehaltes abgegeben war, die Sättigungskonzentration jedoch dieselbe wie in den anderen Fällen war. Zwei Proben, 4 und 8, wurden weiter mit kleinen Mengen der Lösungsflüssigkeit versetzt und geschüttelt, wobei gefunden wurde, daß die NH_4Cl -Konzentration sich beinahe konstant erhielt, bis dem die ganze für 1 Mol. berechnete Menge NH_4Cl abgegeben war; dann sank sie mit der Verdünnung; die so isolierten reinen Substanzen wurden analysiert.

Substanz aus 8: 0.5587 g gaben 0.5131 g HgS (79.18% Hg) und 0.1224 g NH_4Cl (5.74% N).

Substanz aus 4: 0.4898 g gaben 0.4520 g HgS (79.56% Hg) und 0.1081 g NH_4Cl (5.77% N).

Es lag also reines Amidchlorid vor; es hatte sich niemals irgendeines der in den Handbüchern verzeichneten Käug-schen Zwischenprodukte zwischen schmelzbarem und unschmelzbarem Präcipitat ausgeschieden und auch ein unten besprochener Versuch zeigt, daß ähnliche nicht existieren dürften.

Zersetzung von NH_2HgCl durch Wasser.

Von der voluminösen Masse, welche entstand, als eine 3%ige HgCl_2 -Lösung mit Ammoniak in geringem Überschuße versetzt wurde (Analyse 78.24% Hg und 5.79% N), wurde ein Teil der NH_4Cl -haltigen Mutterlauge abgezogen, reines Wasser zugesetzt und so weiter, bis dem eine Verdünnung erreicht war, bei welcher NH_4Cl

vom Bodenkörper abgegeben zu werden anfang. Das Gleichgewicht wurde sehr langsam erreicht; als eine Probe 5 Tage rotiert hatte, war die entstandene NH_4Cl -Lösung 0.16% ig; so wurde eine angemessene Menge einer etwas stärkeren NH_4Cl -Lösung zugesetzt, worauf das Gemisch noch 5 Tage rotierte; die Lösung war dann 0.208% ig; die Mittelzahl (0.184% = 0.03440 norm.) dürfte ziemlich nahe der Gleichgewichtskonzentration bei Zimmertemperatur für die Reaktion $2\text{NH}_2\text{HgCl} \rightleftharpoons \text{NHg}_2\text{Cl} + \text{NH}_4\text{Cl}$ entsprechen; für die Zersetzungsversuche konnte jedoch das Eintreten des Gleichgewichts nicht abgewartet werden. Es wurde so verfahren, daß nach jedem neuen Wasserzusatz die Probe unter häufigem Umschütteln einige Tage stand; es wurde dann in allen Fällen eine ziemlich gleichartige Konzentration von 0.12—0.14% erreicht, bis dem für 2 Mol. NH_2HgCl 1 Mol. NH_4Cl abgegeben war; dann fing die Konzentration an im Maße der Verdünnung zu sinken. Die voluminöse Masse von Amidchlorid war dann von einer dünnen Schicht eines rein weißen Pulvers ersetzt worden; noch nach dem Trocknen konnte nur eine ganz geringe Gelbstichigkeit beobachtet werden. Die Analyse zeigte, daß das Chlorid von MILLONS Basis vorlag; jedoch wird dieses in der Literatur im allgemeinen als ein gelbes Pulver beschrieben.

Analyse: 0.3705 g gaben 0.3685 g HgS (85.74% Hg) und 0.0439 g NH_4Cl (3.10% N). Die Substanz verlor bei 120° langsam Wasser; da das Gewicht beinahe konstant war, waren 4.20% abgegeben; das rückständige, nicht hygroskopische, gelbe Pulver war jedoch nicht homogen, denn bei Behandlung mit Salzsäure blieben etwa 12% eines weißen Pulvers (HgCl) ungelöst.

NH_2HgCl geht also ohne Zwischenprodukte in $\text{NHg}_2\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$ über.

Aus diesem durch noch weiteres Abspalten von NH_4Cl eine noch chlorärmere Amidoverbindung darzustellen gelang nicht. Wasser nahm keine nachweisbare Mengen NH_4Cl auf. Wenn normale Natronlauge eine Woche mit der Substanz stand, konnten nur Spuren von NH_3 in der Lösung nachgewiesen werden; dies alles ist mit Literaturangaben übereinstimmend. In Anschlußung zu Versuchen von SCHMIEDER, wo er noch chlorärmere Amidkörper bekommen zu haben glaubt, wurde dann folgender Versuch getan. 3 g Amidchlorid wurde durch Erwärmen in 10 ccm 25% iger Salzsäure gelöst, dann in 500 ccm normaler Natronlauge einfiltriert;

nach einigen Tagen wurde der entstandene gelbe Niederschlag ab-
geschieden und analysiert. Es war, wie ja auch zu erwarten, nur
der Chlorid von MILLONs Basis. 0.3631 g gaben 0.3616 g HgS
(85.80% Hg) und 0.0421 g NH_4Cl (3.04% N); ebensowenig wie PASCi
bei den Sulfaten, habe ich bei den Chloriden die SCHMIEDERschen
stickstoffarmen Körper bekommen. Es scheint mir unwahrschein-
lich, daß ein N- und Cl-ärmeres Produkt als NH_2Cl dargestellt
werden kann.

Die beschriebenen Zersetzungsversuche sind nun ziemlich be-
weisend; wegen der Langsamkeit, mit welcher die Gleichgewichte
erreicht werden, haben sie jedoch nicht so ausgeführt werden können,
daß nicht Kontrollversuche nach einer anderen Methode wünschens-
wert waren. Nachdem ich davon Kenntnis gewonnen hatte, welche
 NH_4Cl -Konzentrationen die Existenzgebiete der verschiedenen Sub-
stanzen bei Zimmertemperatur begrenzen, habe ich daher die
folgende Versuchsreihe ausgeführt.

I. 3 g NH_4Cl und 5 g HgCl_2 wurden in 100 ccm Wasser gelöst,
dann 20 ccm 8%iger Ammoniak zugesetzt. Die entstandene NH_4Cl -
Lösung 2.5%ig. Die Probe stand, wie die übrigen Proben von
dieser Reihe, 6 Tage bei Zimmertemperatur unter häufigem Um-
schütteln. — Der Niederschlag bestand aus kleinen farblosen Krystallen.

Analyse: 0.4454 g gaben 0.3480 g HgS (67.37% Hg).

Die Substanz kann nichts anderes als Diaminchlorid, wiewohl
nicht völlig rein, sein.

II. 11 g HgCl_2 wurden in 100 ccm Wasser gelöst, 30 ccm
8%iger Ammoniak zugesetzt. Die entstandene NH_4Cl -Lösung
1.67%ig.

Analyse: 0.3323 g gaben 0.3024 g HgS (78.46% Hg) und 0.0744 g
 NH_4Cl (5.87% N).

Die Substanz ist sicherlich Amidochlorid. Es ist früher wohl
bekannt, daß sowohl das schmelzbare wie das unschmelzbare Präzi-
pitat schwer sind ganz rein zu bekommen, was an der Langsamkeit,
mit welcher sich die Gleichgewichtszustände einstellen, beruht. Daß
hier nahe der gemeinsamen Grenze der Existenzgebiete die Schwierig-
keit ganz reine Proben zu bekommen, besonders groß ist, ist dann
nicht auffallend. Die Analysen dürften sicherlich dafür sprechen,
daß auch bei diesen Grenzen sich keine intermediäre Substanzen
ausscheiden.

III. 12 g HgCl_2 wurden in 1 Liter Wasser gelöst, 30 ccm 8% iger Ammoniak wurde zugesetzt. Die entstandene NH_4Cl -Lösung 0.23% ig.

Analyse: 0.3266 g gaben 0.3015 g HgS (79.59% Hg) und 0.0719 g NH_4Cl (5.77% N). — Es lag also reines Amidchlorid vor.

IV. 5 g HgCl_2 wurde in 1 Liter Wasser gelöst; 20 ccm 8% iges Ammoniak wurde zugesetzt. Die entstehende NH_4Cl -Lösung 0.15% ig. Der Niederschlag war rein weiß.

Analyse: 0.3722 g gaben 0.3698 g HgS (85.66% Hg) und 0.0428 g NH_4Cl (3.01% N). — Es lag also das Chlorid von MILLONS Basis vor.

Also waren folgende Substanzen in Gleichgewicht mit NH_4Cl -Lösungen von verschiedenen Konzentrationen:

% NH_4Cl :	Substanz:
2.5	$(\text{NH}_3)_2\text{HgCl}_2$
1.67	NH_2HgCl
0.23	NH_2HgCl
0.15	$\text{NH}_2\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$

Die Gebiete, in welchen intermediäre Produkte existieren könnten, sind also sehr klein; wenn man mit dieser Versuchsreihe die Ausschüttelungsversuche zusammenstellt, ist es ziemlich sicher, daß ähnliche intermediäre Produkte sich nicht ausscheiden. Da noch niemals bei höheren NH_4Cl -Konzentrationen die Ausscheidung eines NH_4Cl -Additionsproduktes des Diaminchlorids beobachtet ist, und es sehr wahrscheinlich ist, daß die durch Abspaltung von NH_4Cl bekommene Verbindungsreihe nicht über das MILLONSche Salz hinaus geführt werden kann, dürften sämtliche feste Körper, welche bei wechselnden NH_4Cl -Konzentrationen existieren, bekannt sein. — Erhöhte NH_3 -Konzentration hat nicht das Ausscheiden von anderen Körpern veranlaßt; wir sehen, daß Amidchlorid noch unter 10% igem Ammoniak ausgeschieden wird und ich habe in einem besonderen Versuche $\text{NH}_2\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$ aus 17% igem Ammoniak bekommen; nur wurde von FRANKLIN gefunden, daß bei Benutzen von flüssigem Ammoniak eine unter 0° stabile Verbindung $(\text{NH}_3)_{12}\text{HgCl}_2$ entsteht, der einzige Repräsentant für Typen mit $\text{N}:\text{Ac} > 1:1$.

Hierhergehörende unter HgCl_2 -haltigen Lösungen beständige Körper.¹

Als NH_2HgCl (abgewogen aber nicht getrocknet) mit starker HgCl_2 -Lösung geschüttelt wurde, welche 0.5% NH_4Cl enthielt,

¹ Dieser Abschnitt ist nach der früheren Publikation zum größten Teil neu gearbeitet.

wurde HgCl_2 schnell aufgenommen; als nach erneutem Zusatz von Lösung nichts mehr aufgenommen wurde, wurde abgesogen; die aus der Lösung verschwundene Menge HgCl_2 entsprach 1 Mol. auf 1 Mol. NH_2HgCl .

Analyse: 0.6149 g gaben 0.5410 g HgS (75.85% Hg) und 0.0683 g NH_4Cl (2.82% N).

Berechnet für $\text{NH}_2\text{Hg}_2\text{Cl}_3$ ($\text{NH}_2\text{HgCl} + \text{HgCl}_2$):

Hg	76.56%
N	2.68
Cl	20.38
H	0.38

Dieser Körper, welcher zuerst von MILLON erwähnt ist, ist ein weißer amorpher Niederschlag. Er ersetzt das Amidochlorid schon bei niedrigen HgCl_2 -Gehalten, indem überschüssiges $\text{NH}_2\text{Hg}_2\text{Cl}_3$ mit 0.5% iger NH_4Cl -Lösung geschüttelt, eine an HgCl_2 nur 0.094% ige Lösung lieferte. — Ich habe sehr viele Präparate dieses Körpers dargestellt, aber in der Regel ist der Hg -Gehalt $\frac{1}{2}$ —1% oder noch mehr zu niedrig; nur aus sehr HgCl_2 -reichen, NH_4Cl -armen Lösungen wird er reiner bekommen. Ein solches Präparat gab 76.40% Hg , 20.80% Cl und 2.60% N .

Bei größeren $\text{NH}_4\text{-Cl}$ -Gehalten habe ich immer nur $(\text{NH}_3)_2\text{HgCl}_2$, niemals ein HgCl_2 -Additionsprodukt von demselben gefunden; so lag unter Lösungen mit 2% HgCl_2 , 2.1% NH_4Cl , und mit 4.3% HgCl_2 , 2% NH_4Cl das Salz $\text{NH}_2\text{Hg}_2\text{Cl}_3$; von 1 Mol. NH_3 war 1 Mol. HgCl_2 ausgefällt; unter Lösungen mit 4.5% HgCl_2 , 5.1% NH_4Cl und mit 5.6% HgCl_2 , 5.1% NH_4Cl lag $(\text{NH}_3)_2\text{HgCl}_2$; von 2 Mol. NH_3 war 1 Mol. HgCl_2 ausgefällt. — Die Reaktionsformel:



zeigt, daß wenn wirklich keine HgCl_2 -Additionsprodukte von $(\text{NH}_3)_2\text{HgCl}_2$ auftreten können, das Salz $\text{NH}_2\text{Hg}_2\text{Cl}_3$ noch unter ziemlich stark salmiakhaltigen Lösungen, wenn nur der HgCl_2 -Gehalt hoch ist, liegen kann. Mit ähnlichen Lösungen habe ich jedoch nicht viel gearbeitet, nur ein einziger Versuch ist durchgeführt, dessen Resultat der Kuriosität wegen angeführt werden mag. 250 ccm 9% iger NH_4Cl -Lösung wurde derart mit HgCl_2 gesättigt, daß bei niedriger Raumtemperatur ein Doppelsalz auskrystallisierte, welches bei höherer aufgelöst wurde; dann wurden 5 ccm 6% iger Ammoniak zugesetzt. Der entstandene Niederschlag war so enorm groß, daß

notwendig ein NH_4Cl -Doppelsalz beigemischt sein mußte. Die Mutterlauge enthielt 35% HgCl_2 und 7.7% NH_4Cl , die Substanz 67.11% Hg und 2.91% N . Beim Schütteln mit Äther gab die im Exsiccator einige Zeit aufbewahrte Substanz HgCl_2 zur Konzentration etwa von 0.056 g in 5 ccm ab; der Äther hatte ein wenig Wasser aufgenommen. Das Doppelsalz, dessen Herausfällen herbeigeführt worden war, muß daher das Salz $2\text{NH}_4\text{Cl} \cdot 3\text{HgCl}_2 \cdot \text{aq}$ sein, welches sonst nur aus salzsäurehaltigen Lösungen auskrystallisiert wird. Weil der Hg -Gehalt dieses Salzes noch niedriger als derjenige des Diaminchlorids ist, muß eine Substanz mit Hg -Gehalt höher als 67.11% beigemischt sein; ob dies $\text{NH}_2\text{Hg}_2\text{Cl}_3$ oder ein HgCl_2 -Additionsprodukt des Diaminchlorids ist, mag dahinstehen.

Ich habe früher (l. c.) ein höchstes HgCl_2 -Additionsprodukt von NH_3 aus Ätherlösung darzustellen gesucht, indem zur HgCl_2 -Lösung, welche immer beinahe gesättigt gehalten wurde, in Portionen NH_3 gesetzt wurde. Der Niederschlag enthielt im Mittel 71.18% Hg und 3.28% N . Ich sah es als einen homogenen Körper $(\text{NH}_3)_2(\text{HgCl}_2)_3$ an (Ber. 70.89% Hg und 3.30% N). Nachdem ich, wie gesagt, einen ähnlichen Körper aus Wasserlösung nicht habe darstellen können, wird diese Auffassung unsicher. Der Körper wäre also vielleicht als Gemisch aufzufassen. Eine Komponente muß dann ein HgCl_2 -Doppelsalz von NH_4Cl sein; in der Tat wurde, wenn bei der Darstellung einige Samen von $\text{NH}_4\text{Cl} \cdot 5\text{HgCl}_2$ zugesetzt wurden, ein Präparat erhalten, welches, wie die Tension gegen Äther zeigte, eine Menge von diesem Grenzsalze enthielt. Die Tension des gewöhnlichen Körpers „ $(\text{NH}_3)_2(\text{HgCl}_2)_3$ “ gegen Äther war dagegen sehr niedrig, etwa 0.01 g in 5 ccm; wenn nun ein HgCl_2 -Additionsprodukt des Diaminchlorides von so niedriger HgCl_2 -Tension existierte, dürfte dieses sich aus den obigen Lösungen, welche in der Tat nur Diaminchlorid geben, ausgeschieden haben. Der Niederschlag ist daher wahrscheinlich ein Gemisch, am einfachsten als Gemisch von 1 Mol. $\text{NH}_2\text{Hg}_2\text{Cl}_3$ und 1 Mol. NH_4HgCl_3 aufzufassen; mit dieser Annahme scheinen jedoch einige Beobachtungen, insbesondere bei Ausschüttelungsversuchen, nicht leicht vereinbar zu sein.

Über NH_4Cl -ärmere Körper, von welchen in der Literatur mehrere, von welchen ich jedoch keinen als Individuum habe bestätigen können, aufgerechnet sind, habe ich viele Versuche gemacht. Es gibt eine, aber sicherlich auch nur eine Substanz mit $\text{N} : \text{Cl} < 1 : 1$, welche aus $\text{NH}_2\text{Hg}_2\text{Cl}_3$ durch Abspaltung von NH_4Cl entsteht:

gleichzeitig wird aber auch HgCl_2 abgespalten. Daher ist $\text{NH}_2\text{Hg}_2\text{Cl}_3$ unter Lösungen von hohem HgCl_2 -Gehalten auch bei sehr kleinem NH_4Cl -Gehalt beständig, so z. B. unter einer Lösung mit 0,04 % NH_4Cl und 6,2 % HgCl_2 lag sehr reines $\text{NH}_2\text{Hg}_2\text{Cl}_3$ (76,32 % Hg und 2,49 % N). Hier, wie immer, müssen die Reaktionsmassen sehr lange stehen, sonst bekommt man oft ganz überraschende Resultate; aus sehr NH_4Cl -armen, stark HgCl_2 -haltigen Lösungen bekam ich z. B. bisweilen Niederschläge von so hohem N-Gehalte, daß eine sehr bedeutende Beimischung von NH_2HgCl angenommen werden mußte, eine Beobachtung, welche für die richtige Auffassung des Gebietes lange hinderlich war. — Bei kleineren HgCl_2 -Gehalten verschwindet $\text{NH}_2\text{Hg}_2\text{Cl}_3$ bei viel höheren NH_4Cl -Gehalten, so lag, um den extremsten Fall anzuführen, unter einer Lösung mit 0,3 % NH_4Cl und 0,13 % HgCl_2 ein Niederschlag mit 83,51 % Hg und 2,89 % N; das Produkt lag wahrscheinlich an oder sehr nahe der gemeinsamen Grenze. — Bei Ausschüttelung von $\text{NH}_2\text{Hg}_2\text{Cl}_3$ mit Wasser wurde HgCl_2 und NH_4Cl abgespalten; weil die Ausgangssubstanzen in der Regel nicht völlig rein waren, waren die beobachteten HgCl_2 und NH_4Cl -Konzentrationen nicht immer gleich; die abgespaltete NH_3Cl -Menge war gering, weniger als $\frac{1}{7}$ der HgCl_2 -Menge; es wurde sicherlich keine Zwischenstufe passiert, bis dem nach dem Abgeben an HgCl_2 von wenig mehr als 40 % des Gewichtes der Ausgangssubstanz die HgCl_2 -Konzentration nach Maß der Verdünnung zu sinken anfang. Der entstandene schwach gelbliche Körper gab bei Analysen an verschiedenen Darstellungen 84,38 % Hg und 2,83 % N; 84,30 % Hg, 2,73 % N und 12,38 % Cl; 84,41 % Hg und 2,76 % N. — Als zu HgCl_2 -Lösungen angepaßte Mengen Ammoniak gesetzt wurden, wurden auch ähnliche Niederschläge erhalten, wie folgende Zahlen zeigen:

Mutterlauge: 0,08 % HgCl_2 ; 0,10 % NH_4Cl .
 Substanz: 84,47 % Hg; 2,81 % N.
 Mutterlauge: 0,45 % HgCl_2 ; 0,075 % NH_4Cl .
 Substanz: 84,04 % Hg; 2,76 % N; 12,76 % Cl.
 Mutterlauge: 0,19 % HgCl_2 ; 0,186 % NH_4Cl .
 Substanz: 83,85 % Hg; 2,78 % N.

Von 1 Mol. NH_3 wurde etwa 0,6 Mol. HgCl_2 ausgefällt. Man könnte zuerst annehmen wollen, daß die Ergebnisse durch die Gleichung $8\text{NH}_3 + 5\text{HgCl}_2 = \text{N}_2\text{Hg}_5\text{Cl}_4 + 6\text{NH}_4\text{Cl}$ entsprochen werden; bei dem Übergange von $\text{NH}_2\text{Hg}_2\text{Cl}_3$ in $\text{N}_2\text{Hg}_5\text{Cl}_4$ sollten 38,9 % an HgCl_2

abgegeben werden; berechnet für $N_2Hg_5Cl_4$: 85.47 % Hg; 2.40 % N; 12.13 % Cl. Eine ähnliche Formel ist jedoch unannehmbar; zuerst stimmen die Analysenresultate schlecht; übrigens wäre ein Körper $N_2Hg_5Cl_4$ ein $HgCl_2$ -Additionsprodukt des MILLONschen Chlorides; aber letzterer Körper (abgesogen aber nicht getrocknet) nimmt aus gesättigter $HgCl_2$ -Lösung nichts auf und wird ungeändert zurückgenommen (unter ähnlichen Umständen nehmen NH_2HgCl und $(C_2H_5N)_2Hg_3Cl_2$ sehr schnell $HgCl_2$ auf); andererseits mußte der höchste NH_4Cl -Gehalt einer Lösung, unter welcher der Körper (in Gegenwart von sehr wenig $HgCl_2$) beständig sein könnte, derjenige sein, welcher die Existenzgebiete des MILLONschen Chlorids und des Amidchlorids trennt, also etwa 0.18 %; aber wie oben gezeigt, wird der Körper noch unter einer Mutterlauge von 0.3 % NH_4Cl (und 0.13 % $HgCl_2$) aufgefunden. — Der Körper kann also nicht von dem MILLONschen Salze deriviert werden, sondern muß Wasserstoff enthalten. Alle denkbaren Formeln werden, wenn man annimmt, daß der Körper völlig homogen war, sehr kompliziert, und es ist nicht möglich, eine sichere Auswahl zu treffen. Am nächsten liegt es, den Körper als ein $HgCl_2$ -Additionsprodukt einer hypothetischen Substanz N_2HHg_3Cl zu formulieren; die Formel $3N_2HHg_3Cl + 4HgCl_2$ würde den Daten gut, die Formel $4N_2HHg_3Cl + 5HgCl_2 + H_2O$ idealisch entsprechen. Berechnet für letztere Formel Hg 84.35; Cl 12.33; N 2.78; H 0.10; H_2O 0.35; bei der Bildung würde von 1 Mol. NH_3 0.61 Mol. $HgCl_2$ ausgefällt werden und bei der Entstehung aus $NH_2Hg_2Cl_3$ 41 % $HgCl_2$ abgespalten.

Ich habe also in Gegenwart von $HgCl_2$ -Lösungen folgende Körper gefunden: 1. $(NH_3)_2HgCl_2$; 2. $NH_2Hg_2Cl_3$; 3. noch ein Körper, dessen Formel unentschieden bleiben muß.

Die Einwirkung von KCl auf die Entstehung hierhergehörender Verbindungen.

Diese Versuche wurden gleich anfangs meiner Arbeit, als ich von der Unhaltbarkeit der RAMMELSBURG-PESCIschen Formeln noch nicht völlig überzeugt war, vorgenommen; wenn, wie diese Formeln annehmen, das schmelzbare Präzipitat $3NH_4Cl + NHg_2Cl$, das unschmelzbare Präzipitat $NH_4Cl + NHg_2Cl$ wäre, so wäre man völlig berechtigt zu erwarten, daß analoge KCl-Doppelsalze dargestellt werden könnten.

10 g KCl wurden in 8 %igem Ammoniak zu 100 ccm gelöst, die Lösung in eine heiße Lösung von 10 g $HgCl_2$ in 50 ccm Wasser

eingegossen. Der Niederschlag wurde abgesogen, auf Porzellan getrocknet, einmal mit einer verdünnten KCl-Lösung gewaschen. Analyse: 0.5828 g gaben 0.5313 g HgS (78.58 % Hg), das Filtrat gab beim Verdunsten einen Rückstand von 0.1298 g Chloride; nach dem Abrauchen des Ammoniumsalzes blieben 0.0032 g KCl zurück; also 5.69 % N. Die Substanz war Amidchlorid.

30 g KCl und 10 g HgCl₂ wurden mit Wasser zur Lösung von 100 ccm gebracht; 20 ccm 8 % iger Ammoniak, in welchem 6 g KCl gelöst waren, wurden zugesetzt, der Niederschlag getrocknet, mit schwacher KCl-Lösung einmal gewaschen. Analyse: 0.5771 g gaben 0.4449 g HgS (66.47 % Hg) und 0.1982 g Chloride; wovon 0.0108 g KCl; also 8.51 % N. Die Substanz war Diaminchlorid.

Ein KCl-Doppelsalz wird also nicht gebildet. KCl wirkt auf die Reaktion nur durch seine Cl-Ionen ein. Als NH₃ zugesetzt wird, wird in gewöhnlicher Weise NH₄Cl abgespalten, bis dem die Gleichgewichtskonstante für die Gleichung $C_{NH_4} \cdot C_{Cl} = K$, welche das Gleichgewicht über der Kombination Amidchlorid-Diaminchlorid bestimmt, erreicht ist. Wenn viel KCl anwesend ist, braucht nur ganz wenig NH₄Cl gebildet zu werden, und man bekommt, wie in dem letzteren Versuche, beinahe reines Diaminchlorid, währenddem, wenn weniger KCl anwesend ist, wie in dem ersteren Versuche, reines Amidchlorid erhalten wird.

Ein quantitativer Versuch über die Gleichgewichte in Gegenwart von KCl ist auch ausgeführt worden. Proben von Diaminchlorid in Überschufs wurden während 5 Tage mit a) 1 % iger, b) 2 % iger KCl-Lösung geschüttelt; unter c) wird der Wert von Versuch 2 in der Reihe über die Zersetzung des Diaminchlorids gesetzt:

	C_{Hg}	C_{NH_4}	C_K	C_{Cl}	$C_{NH_4} \times C_{Cl}$
a)	0.0099	0.3323	0.1440	0.4861	0.1615
b)	0.0100	0.2896	0.2681	0.5677	0.1644
c)	0.0005	0.4050	—	0.4055	0.1642

Unter C_{NH_4} ist die gefundene Menge mit Abzug der in der Lösung als Diaminchlorid befindlichen verzeichnet. Über die wechselnden Hg-Gehalte siehe oben. Die Werte der letzten Kolumne sind ziemlich konstant und die Einführung von Ionenkonzentrationen würde wahrscheinlich die Konstanz noch besser machen.

HgCl₂ und primäre Amine.

Nur nach Verbindungen mit Hg:Cl > 1:2 ist gesucht worden. Angaben sind in der Literatur verzeichnet über aromatische Amine (PESCH), welche jedoch völlig abweichende Typen zeigen zufolge der Leichtigkeit, mit welcher Wasserstoff im aromatischen Kern durch Hg substituiert wird; weiter über Benzylamin und Harnstoff (PESCH), wo jedoch nicht Hg-reichere Derivate als Amidchloride angegeben werden; endlich gibt es eine Untersuchung von KÖHLER¹ über Äthylamin, wovon unten.

Derivate von Äthylamin.

Von Typen mit Hg:Cl = 1:2 sind zwei Repräsentanten angegeben, C₂H₅NH₂HgCl₂ und (C₂H₅NH₂)₂HgCl₂. Von den mich hier interessierenden Typen mit Hg:Cl > 1:2 beschreibt KÖHLER nicht weniger als drei Repräsentanten; nach seinen Formeln 1. C₂H₅NH₂HgCl, 2. (C₂H₅NH₂)₂(HgO)₂HgCl₂ und 3. C₂H₅NH₂HgOHgCl. Von diesen war es besonders 3, das Analogon der Salze von MILLONScher Basis, welches mich interessierte. — Ich habe KÖHLERS Versuche mit dem Resultat nachgemacht, daß von den drei Körpern keiner aufgefunden ist. Nur eine Verbindung von Typen mit Hg:Cl > 1:2 und N:Cl = 1:1 ist angetroffen; diese ist zusammengesetzt (C₂H₅N)₂Hg₂Cl₂; daneben sind HgCl₂-Additionsprodukte von dieser Verbindung erhalten.

Eine Probe des benutzten Äthylamins wurde zur Beurteilung der Reinheit in Chloroplatinat verwandelt, welches mit Alkohol und Äther vollständig ausgefällt wurde. Das Salz hielt 39.02% Pt anstatt berechnet 39.00%.

15 g HgCl₂ wurden in 400 ccm Wasser gelöst und in gelinder Wärme mit 10%iger Äthylaminlösung in einigem Überschuß versetzt. Nach einem Tage wurde die Menge des in der Lösung befindlichen Chlors bestimmt, sie war 67.6% der totalen Chlormenge; mehr Chlor ging nicht in die Lösung auf Zusatz von noch 100 ccm Wasser. Die weißæ amorphe Masse wurde abgesogen und eine Nacht auf porösem Porzellan getrocknet; sie verlor dann nichts an Gewicht bei Aufbewahrung im Exsiccator (Probe 1). — 5 g HgCl₂ in 100 ccm Wasser (Probe 2) und 3 g HgCl₂ in 1 l Wasser (Probe 3) wurden mit überschüssigem Äthylamin gefällt. — Die Substanz

¹ Ber. deutsch. chem. Ges. 12, 2208 u. 2923.

wurde in der Kälte sehr langsam, beim Erwärmen schnell in Salzsäure gelöst; sie wurde von Schwefelsäure langsam gelöst.

Analyse auf 1: 0.3974 g gaben 0.3648 g HgS (79.14 % Hg). — 0.4178 g gaben mit CaO geglüht 0.1611 g AgCl (9.53 % Cl).

Analyse auf 2: 0.4023 g gaben, in Salzsäure gelöst, 0.3695 g HgS (79.19 % Hg); das Filtrat, vorsichtig zur Trockne verdunstet, in Wasser gelöst (die Lösung reagierte neutral), mit AgNO₃ gefällt, gab 0.1532 AgCl (9.42 % Cl, entsprechend 11.42 % C₂H₅N). Es ist deutlich, daß das Äthylaminchlorhydrat ohne Verlust zur Trockne verdunstet worden ist. — 0.4063 g gaben mit CaO geglüht 0.1572 g AgCl (9.57 % Cl).

Analyse auf 3: 0.3898 g gaben (in derselben Weise wie bei 2) 0.3584 g HgS (79.27 % Hg) und 0.1489 g AgCl (9.44 % Cl) entsprechend 11.46 % C₂H₅N). — 0.4328 g gaben mit CaO geglüht 0.1615 g AgCl (9.42 % Cl).

Ber. für (C₂H₅N)₂Hg₃Cl₂:

Gefunden:

		1	2	3
C ₂ H ₅ N	11.35	—	11.42	11.46
Hg	79.29	79.14	79.19	79.27
Cl	9.36	9.53	9.57	9.42.

KÖHLER bekam aus HgCl₂-Lösung mit überschüssigem Äthylamin eine Substanz, welche er (C₂H₅NH₂)₂(HgO)₂HgCl₂ schreibt; sie enthält also 2 Mol. Wasser mehr als die von mir erhaltene Substanz; ein ähnliches Produkt habe ich nie bekommen und die von mir erhaltene Substanz war sehr leicht wasserfrei zu erhalten.

Gelegentlich habe ich versucht, ob der Körper (C₂H₅N)₂Hg₃Cl₂ imstande ist, HgCl₂ zu addieren; die Substanz, abgesogen aber nicht getrocknet, wurde mit konzentrierter HgCl₂-Lösung geschüttelt; es wurden schnell sehr bedeutende Mengen HgCl₂ aufgenommen; wenn auf erneutem Zusatz von HgCl₂-Lösung nichts mehr aufgenommen wurde, wurde abgesogen. Die entstandene Substanz war (C₂H₅N)₂Hg₃Cl₂ + 3 HgCl₂, welche Formel auch C₂H₅N(HgCl)₂ + HgCl₂ geschrieben werden kann. Analyse: 0.6809 g gaben 0.5997 g HgS (75.93 % Hg) und 0.1293 g AgCl (entsprechend 5.57 % C₂H₅N). Berechnet: Hg 76.43; Cl 18.09; C₂H₅N 5.48. — Bei der Zersetzung der Substanz durch Wasser scheint eine intermediäre Stufe passiert zu werden.

Als KÖHLER Äthylamin zu überschüssigem HgCl₂ setzte, erwärmte und von etwas Ungelöstem filtrierte, fielen aus dem erkalteten Filtrat blätterförmige Krystalle aus, welchen er die Formel

$C_2H_5NHHgCl$ gibt; diese Formel wird auch von HOFMAN und MARBURG¹ akzeptiert; weder KÖHLER noch HOFMAN und MARBURG haben jedoch Hg oder Cl in der Substanz bestimmt. Da in der Gleichung, welche das Gleichgewicht zwischen $C_2H_5NHHgCl$ und $(C_2H_5N)_2Hg_2Cl_2$ bestimmen würde, weder die Konzentration von $HgCl_2$ noch von $C_2H_5NH_2$, sondern nur von $C_2H_5NH_2Cl$ eingehen würde, waren diese Angaben unbegreiflich. Bei Wiederholung von KÖHLERS Versuche bekam ich einen Körper, dessen Aussehen mit seiner Beschreibung stimmte; die Analyse stimmte jedoch nicht mit der von ihm angegebenen Formel.

Analyse: 0.4097 g gaben, in Schwefelsäure gelöst, 0.3054 g HgS (64.21 % Hg) und 0.3688 g AgCl (21.89 % Cl).

Ber. für $C_2H_5NHHgCl$:	$C_2H_4NH_2HgCl_2$:	Gefunden:
Hg 71.59	63.34	64.21
Cl 12.68	22.43	21.96.

Die Substanz war also nur das von KÖHLER selbst dargestellte Monoaminchlorid; ein Amidochlorid scheint unter den angegebenen Umständen nicht zu entstehen. — Ein Niederschlag, welcher erhalten wurde in der Kälte mit überschüssigem $HgCl_2$ (15 g $HgCl_2$ in 200 ccm Wasser, 10 ccm 10 % ige Äthylaminlösung) enthielt 69.95 % Hg und 21.32 % Cl (Hg:Cl = 1:1.71); er könnte als ein Gemisch von $C_2H_5NH_2HgCl_2$ mit $(C_2H_5N)_2Hg_2Cl_2$ (oder einem HCl_2 -Additionsprodukt davon) aufgefasst werden; ich wiederholte den Versuch mit Zusatz von $\frac{1}{2}$ g $C_2H_5NH_2Cl$; der Niederschlag war das Monoaminchlorid; 0.3680 g gaben, in Schwefelsäure gelöst, 0.2733 g HgS (64.03 % Hg) und 0.3278 g AgCl (22.02 % Cl).

Es bleibt noch übrig, von dem KÖHLERSchen Analogon des Chlorids von MILLONS Basis zu sprechen. Als er den Niederschlag, welcher bei seiner oben erwähnten Darstellung von „ $C_2H_5NHHgCl$ “ rückständig war, mit viel Wasser kochte, wurde derselbe gelb; bei der Analyse fand er 80.85 % Hg, 3.09 % N und 7.85 % Cl. — Ber. für $C_2H_5NHgOHHgCl$: C_2H_5N 8.67 %; N 2.82 %; Hg 80.75 %; Cl 7.15 %.

Als ich $(C_2H_5N)_2Hg_2Cl_2$ mit viel Wasser einige Zeit kochte, bekam ich einen kleinen dunkelgelben Rückstand mit 85.39 % Hg und 6.49 % C_2H_5N ; ich kann darin nichts anderes als ein Gemisch von untersetzter Substanz mit einem sehr basischen Quecksilber-

¹ l. c.

oxychlorid sehen. — Aus dem erkalteten Filtrat fiel ein weißer Niederschlag mit 79.09 % Hg, also nur $(C_2H_5N)_2Hg_3Cl_2$. — Im klaren Filtrate von letzterem, welches im Liter 0.68 g Hg enthielt, wurde das Verhältnis $Hg:Cl:C_2H_5N = 2.9:2:1.84$ gefunden, also ziemlich dasselbe wie in der Ausgangssubstanz, nur ist im Verhältnis zum Chlorgehalte der Quecksilbergehalt (durch das Ausfallen des Oxychlorids) und der C_2H_5N -Gehalt (unzweifelhaft durch Weggehen von Äthylamin beim Kochen) ein wenig gesunken; von einer Anreicherung der Lösung an $C_2H_5NH_3Cl$, wie die Auffassung von KÖHLER erheischt, ist gar keine Andeutung. Dafs man, je nach der Menge des Wassers und der Dauer des Kochens Rückstände von variierenden Zusammensetzungen bekommen kann, ist deutlich; die Reaktion besteht aber nicht in einer Wegnahme von $C_2H_5NH_3Cl$, sondern von $C_2H_5NH_2$; aber nur in jenem Falle wäre ein Körper mit der KÖHLERSchen Formel erhältlich. Das KÖHLERSche Analogon des Chlorids von MILLONS Basis ist daher zu streichen und $(C_2H_5N)_2Hg_3Cl_2$ als eine Grenzsubstanz anzusehen. — Dafs die von KÖHLER benutzte Ausgangssubstanz wohl nicht $(C_2H_5N)_2Hg_3Cl_2$, sondern ein $HgCl_2$ -Additionsprodukt von diesem war, kann natürlich an diesem Resultat nichts ändern; übrigens habe ich schon¹ über einen genau nach KÖHLERS Vorschriften durchgeführten Versuch berichtet, welcher zu ähnlichen KÖHLERS Ansichten widersprechenden Resultaten, wie der soeben beschriebene Versuch gezeigt, geführt hat.

Die Kombination Diäthylamin-Quecksilberchlorid.

Dafs das Äthylaminderivat beim Kochen mit Wasser unter Abgeben von Äthylamin zersetzt wird, wird wenig auffallen, wenn man kennen gelernt, wie sich Diäthylamin verhält. 5 g $HgCl_2$ in 500 ccm Wasser gelöst, wurde mit Diäthylamin in einigem Überschufs versetzt; der Niederschlag war anfangs rotgelb, aber wenn alles Amin zugesetzt war, gelb; er war dann HgO völlig ähnlich und in der Tat wurde in der Lösung bei Titrierung beinahe die totale Menge Chlor nachgewiesen.

Als $HgCl_2$ in Alkohol gelöst mit überschüssigem Diäthylamin versetzt wurde, wurden kleine Krystallnadeln, mit ganz wenig von einer amorphen weißen Substanz gemischt, erhalten.

Analyse: 0.3730 g gaben 0.2533 g HgS (58.55 % Hg).

0.3918 g (in Schwefelsäure gelöst) gaben 0.2665 g HgS
(58.65 % Hg) und 0.3216 g $AgCl$ (20.30 % Cl).

¹ l. c. S. 20.

Ber. für $(C_2H_5)_2NHHgCl_2$:		Gefunden:	
Hg	58.18	58.55	58.65
Cl	20.60		20.30

Als diese Substanz mit einer 10 %igen Lösung von Diäthylamin in Wasser versetzt wurde, wurde sie gelb gefärbt. Die Entstehung eines Amidochlorids wurde nicht beobachtet. — Ähnliche Beobachtungen sind von HOFMAN und MARBURG bei Dimethylamin und bei Triäthylamin gemacht worden.

Versuche mit anderen primären Aminen.

n-Propylamin gibt ein ähnliches Derivat als Äthylamin. 5 g $HgCl_2$ wurden in 200 ccm Wasser gelöst, n-Propylamin in einigem Überschuss zugesetzt; in der Lösung wurde bei Titrieren 66.5 % des totalen Chlorgehaltes gefunden; auf weiteren Wasserzusatz ging nicht mehr Cl in die Lösung. Der weißse amorphe Niederschlag wurde analysiert:

0.3980 g gaben 0.3519 g HgS (76.22 % Hg).
 0.3718 g gaben mit CaO geglüht 0.1411 g $AgCl$ (9.40 % Cl).

Ber. für $(C_3H_7N)_2Hg_3Cl_2$:		Gefunden:	
Hg	76.46	76.22	
Cl	9.03	9.40	

Methylamin gab auch ein ähnliches Derivat, wiewohl es nicht so leicht rein erhalten wurde. Der Amin wurde nach FRANÇOIS durch Schütteln mit HgO gereinigt. Überschüssiger Amin gab mit verdünnten $HgCl_2$ -Lösungen in der Kälte einen schleimig gelatinösen Niederschlag; noch nach mehreren Tagen waren in der Lösung nur etwa 60 % des totalen Chlorgehaltes eingehalten und die Substanz gab bei der Analyse keine auf eine einfache Formel stimmende Werte. Wenn dagegen 5 g $HgCl_2$ in der Wärme mit überschüssiger Methylaminlösung versetzt wurden (Volumen 500 ccm), wurde ein ziemlich kompakter Niederschlag erhalten, nach eintägigem Stehen in der Wärme war in der Lösung 62 %, nach dreitägigem 65 % des totalen Chlorgehaltes gefunden und dann war das Gleichgewicht erreicht. Die Substanz war schwach graustichig.

Analyse: 0.5553 g gaben 0.5280 g HgS (81.97 % Hg).
 0.2793 g gaben mit CaO geglüht 0.1099 g $AgCl$ (9.73 % Cl).

Ber. für $(\text{CH}_3\text{N})_2\text{Hg}_2\text{Cl}_2$:	Gefunden:
Hg 82.33	81.97
Cl 9.72	9.73

Mit Amylamin wurde ein Niederschlag bekommen, welcher zu der Lösung fortwährend Chlor abgab, ohne daß ein Gleichgewicht erreicht wurde; eine homogene Substanz wurde daher nicht erhalten; eine Analyse gab ein Verhältnis $\text{Hg}:\text{Cl} = 1.15:1$. — Mit Benzylamin wurde ein Produkt erhalten, welches, nachdem es eine Woche unter der sehr verdünnten Mutterlauge gestanden, das Verhältnis $\text{Hg}:\text{Cl} = 0.97:1$ zeigte, also lag das von $\text{P}_{\text{R}}\text{S}_{\text{C}}\text{I}$ beschriebene Amidchlorid in nicht völlig reinem Zustande vor. Die Gleichgewichte stellen sich also sehr langsam ein; in der Tat hat $\text{P}_{\text{R}}\text{S}_{\text{C}}\text{I}$ eine ganze Reihe intermediäre Produkte zwischen Amidchlorid und Diaminchlorid beschrieben, von welchen die Individualität wohl noch zu bestätigen wäre.

Die Kombination $\text{NH}_3 - \text{Hg}(\text{NO}_3)_2$.

In diesem System hat es sich sehr schwierig gezeigt, eine systematische Untersuchung in der für die Chloride benutzten Art durchzuführen und für den Teil der Reihe, welches Diaminnitrat-Amidonitrat umfasst, dürfte es kaum möglich sein, da die Gleichgewichte sich außerordentlich langsam einzustellen scheinen und dabei durch die Ausscheidung neuer krystallisierter Substanzen gestört werden. Die folgende Versuchsreihe dürfte jedoch einigermaßen als Ersatz für eine ähnliche Untersuchung dienen.

6 g $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ wurde mit 2 ccm 4-norm. Salpetersäure versetzt und mit Wasser zu 10 ccm verdünnt; ähnliche Portionen wurden in ein Gemisch von 11 ccm 8%igem Ammoniak (Überschuß) und 50 ccm einer NH_4NO_3 -Lösung von der unten angegebenen Konzentration einfiltriert.

1. 50% ig. Kleine etwas zugespitzte Tafeln; das Produkt sah homogen aus, (Aus der Mutterlauge krystallisierten Krusten aus, wo Amidonitrat nicht beobachtet werden konnte.) Analyse: 0.4013 g gaben 0.2564 g HgS (55.09% Hg).

2. 40% ig. Zwei Arten Krystalle wurden erhalten, teils dieselben wie in 1, teils lange schmale Krystallnadeln; jedoch schienen Übergänge zwischen beiden vorzukommen. (Aus der Mutterlauge wurden harte Krusten bekommen, wo Amidonitrat deutlich wahrgenommen werden konnte.) Die Analyse gab 56.97% Hg .

3. 30% ig. Es wurde ein Gemisch erhalten, teils kleine kompakte Krystalle, Amidonitrat, teils dieselben Krystalle als in 2. (Aus der Mutterlauge harte Krusten, wo nur Amidonitrat sicher wahrgenommen wurde.) Die Analyse des Gemisches gab 62.51% Hg.

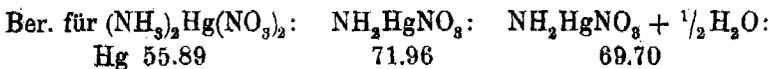
4. 20% ig. Sehr schnell fing eine weiße Krystallmasse an sich auszuscheiden; sie bestand aus kleinen kompakten Krystallkörnern von abgerundeter oktaedrischer Form. Analyse: 0.3671 g gaben 0.3016 g HgS (70.83% Hg); 0.3646 g gaben 0.3015 g HgS (71.80% Hg).

5. 10% ig. Zuerst wurde ein amorpher weißer Niederschlag erhalten, welcher bald krystallinisch wurde; nach einiger Zeit war er völlig homogen, aus kleinen oktaedrischen Krystallen ohne amorphe Beimischung bestehend. Völlig gleichartige Beobachtungen wurden bei zwei weiteren Bereitungen gemacht, von welchen die eine in größerem Maßstabe gemacht wurde. Analyse auf die drei verschiedenen Bereitungen: 0.3623 g gaben 0.3029 g HgS (72.07% Hg), 0.4017 g gaben 0.3368 g HgS (72.29% Hg); 0.4041 g gaben 0.3380 g HgS (72.00% Hg).

6. 5% ig. Amorpher Niederschlag, welcher zuerst gelb war, dann weiß wurde; er wurde nach 1 1/2 Stunden abgesogen. (Aus der Mutterlauge wurden kleine Krystalle, offenbarlich Amidonitrat, bekommen.) Das Mittel von zwei Analysen gab 79.19% Hg.

7. 2.5% ig. Zuerst gelber, dann weißer Niederschlag, wurde nach 1 1/2 Stunden abgesogen. (Aus der Mutterlauge kleine Krystalle, sicherlich Amidonitrat). Das Mittel von zwei Analysen gab 80.72% Hg.

8. Reines Wasser. Lichtgelber Niederschlag, bald in kleinen Krystallkörpern umgewandelt, welche noch nach längerer Zeit mit amorphen Massen gemischt waren. Wurde nicht analysiert.



Die Analysen wurden so angestellt, daß die Substanz in Salzsäure gelöst mit H_2S gefällt wurde; in einigen Fällen wurde das Quecksilbersulfid mit CS_2 gewaschen, aber dies zeigte sich völlig unnötig.

Nur zwei Produkte wurden homogen erhalten, nämlich der Diamminnitrat in 1 und der Amidonitrat in 5 (und 4). Letzterer ist nach meinen Analysen wasserfrei; in der Literatur wird er als 1/2 Mol. Wasser enthaltend angegeben. — Sowohl KANE wie PESCI

geben einen Zwischenkörper an, welcher als $(\text{NH}_2)_2\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 + \text{NH}_2\text{HgNO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ geschrieben werden könnte. Ich habe ihn nicht bekommen; möglicherweise bestand die eine der in 2 und 3 gefundenen Krystallarten aus dieser Verbindung, aber sie wurde nicht rein erhalten; auch aus warmen Lösungen von der Zusammensetzung von 2 wurde hauptsächlich Amidonitrat erhalten. Die Beobachtungen über das große Existenzgebiet des Amidonitrats machen es wenigstens unwahrscheinlich, daß der erwähnte Zwischenkörper eine stabile Verbindung sein kann, wiewohl ich keine entscheidenden Gründe habe, seine Existenz zu bestreiten.

Die amorphen Niederschläge mit höherem Hg-Gehalt als derjenige des Amidonitrats (entsprechend 6 und 7), sind im allgemeinen angesehen worden, eine besondere Verbindung $(\text{NH}_2)_2\text{Hg}_3(\text{NO}_3)_2\text{H}_2\text{O}$ enthalten aber stärkere Gründe für diese Annahme liegen nicht vor. Die in der Literatur publizierten Analysen sind sehr variierend und stimmen nicht gut auf diese Formel (ber. Hg 77.72 %); im allgemeinen sind die gefundenen Hg-Gehalte zu niedrig, während ich in 6 und 7 allzu hohe Hg-Gehalte gefunden habe. Sicherlich werden Gemische gebildet; ob irgendeine besondere amorphe Verbindung zuletzt nach dem Eintreten des Gleichgewichtszustandes als homogene Phase erhalten werden könnte, ist wohl kaum zu entscheiden, weil der stabile krystallinische Amidonitrat wohl zuvor zur Abscheidung gelangen wird. Als Komponenten der Gemische könnten gleichwohl der Nitrat von MILLONS Basis und eine amorphe Form des Amidonitrats als irgendeine intermediäre Verbindung angenommen werden.

Ich habe versucht, das Amidonitrat mit warmem Wasser auszuschütteln; weil das Gleichgewicht sich außerordentlich langsam einzustellen scheint, sind völlig beweisende Resultate nicht erzielt. Jedenfalls wurde nichts beobachtet, was dafür sprechen könnte, daß eine intermediäre Verbindung zur Ausscheidung gelangt; sondern alles deutete dahin, daß das Amidonitrat direkt in den Nitrat von MILLONS Basis überging. Wenn zuletzt das Abgeben von NH_4NO_3 wohl nicht völlig, aber beinahe aufgehört hatte, wurden Proben genommen. Die Substanz erschien unter dem Mikroskop als eine amorphe weiße Masse, in welcher hier und da kleine Krystallkerne, Spuren von nicht zersetztem Amidonitrat, beobachtet wurden.

Analyse: 0.3461 g gaben 0.3366 g HgS.

Ber. für NH_2NO_3 :
Hg 84.05

Gefunden:
83.85 %

Die von mir erhaltenen Produkte sind also nur Diaminnitrat, Amidonitrat und Nitrat von MILLONs Basis.

Die Kombination Pyridin-Mercurisalze.

Im Zusammenhange mit den oben mitgeteilten Messungen über die Löslichkeit des Diaminchlorids in Ammoniaklösungen verschiedener Konzentrationen, habe ich einige Messungen über die Löslichkeit einiger Pyridin-Mercurisalze in wässerigen Pyridinlösungen von verschiedenen Konzentrationen gemacht; die Verhältnisse sind in diesen Fällen insoweit einfacher als in jenen, daß ein Zusatz von Pyridiniumsalz, um die Ausfällung einer Amido-Verbindung zu verhüten, natürlich nicht vonnöten ist. — Pyridin-Mercurisalze sind von präparativem Gesichtspunkte aus von PÉSCI¹ untersucht.

Über ein hierhergehörendes Hydrat gibt PÉSCI an, es werde in Lösung gehen, wenn das Sulfat mit BaCO₃ zersetzt wird; die Lösung reagiert nicht gegen Phenolphthalin, sie läßt anfangs viel Quecksilbercarbonat absetzen und hält dann wenig Hg. Ich fand, daß eine 8%ige Pyridinlösung mit HgO längere Zeit geschüttelt, so wenig Hg gelöst, daß sie mit H₂S nur eine dunkelgelbe Farbe annahm. Ich glaube daher, daß die von PÉSCI bekommene Flüssigkeit irgendein Carbonat enthielt, um so mehr, weil es schlechtere Resultate mit kohlenstofffreien Reagentien wie Ba(OH)₂, Pb(OH)₂ bekommen zu haben scheint.

Chloride. Nach PÉSCI bekommt man aus HgCl₂ und Pyridin die Verbindung (C₅H₅N)₂HgCl₂; wenn diese mit Wasser behandelt wird, bekommt man C₅H₅NHgCl₂; auch eine noch Hg-reichere Substanz (C₅H₅N)₂(HgCl₂)₂ existiert. — Ich stellte die Verbindung (C₅H₅N)₂HgCl₂ in folgender Weise dar: 20 g reines Pyridin wurde in Alkohol gelöst, darin wurde eine Lösung von 20 g HgCl₂ in siedendem Alkohol einfiltriert; die erhaltene Substanz enthielt 46.83% Hg anstatt berechnet 46.62% Hg. — Bei Behandlung mit reinem Wasser wird die Substanz, wie nach PÉSCI's Angaben zu erwarten, zersetzt; die Löslichkeit wurde mit Pyridinlösungen von 5—40% bestimmt. — Temperatur 18.1°.

(S. Tabelle, S. 102.)

Der Zuwachs an Löslichkeit ist sehr bedeutend; es besteht der Unterschied von den bei der entsprechenden NH₃-Verbindung be-

¹ *Gazz.* 25, 2. 428.

Nr.	Normal in Pyridin	Normal in Hg	x_1	x_2
1	0.633	0.00233		
2	1.266	0.00375	2.06	1.38
3	2.532	0.00806	3.32	2.21
4	3.165	0.01216	5.51	3.68
5	3.798	0.01815	6.61	4.40
6	5.064	0.03665	7.30	4.86

kommen Zahlen, daß hier die Konzentration an Cl-Ionen nicht konstant ist, sondern wächst mit der Hg-Konzentration. Eine Berechnung ist nicht möglich, weil die Cl-Ionkonzentration nicht bestimmt ist; wahrscheinlich ist die Konstitution bedeutend; es waren ja die entsprechenden NH_3 -Derivate bedeutend ionisiert, wie aus der großen Löslichkeitsherabsetzung durch Cl-Ionen hervorging. Wenn man zur Orientierung eine praktisch vollständige Ionisation annehmen wollte, würde man folgende Gleichungen bekommen:

1. $C_{\text{Py}^2\text{HgCl}_2} = k_1;$
2. $C_{\text{Py}^2\text{HgCl}_2} C_{\text{Py}}^x = k_{II} C_{\text{Py}_2 + x} \text{HgCl}_2;$
3. $C_{\text{Py}_2 + x} \text{HgCl}_2 = k_{III} C_{\text{Py}_2 + x} \text{Hg}^{2+} C_{\text{Cl}^-}^2$

Also

$$4. \frac{C_{\text{Py}}^x}{C_{\text{Py}_2 + x} \text{Hg}^{2+} C_{\text{Cl}^-}^2} = K.$$

Weil die Konzentration der Dipyridinverbindung praktisch gegen diejenige der höheren Pyridinverbindungen negligierbar ist, kann man anstatt 4 schreiben

$$5. \frac{C_{\text{Py}}^x}{C_{\text{Py}_2 + x} \text{Hg}^{2+}} = k \quad \text{oder} \quad \frac{C_{\text{Py}}^x}{C_{\text{Hg}}^2} = K.$$

Wenn man sukzessive für zwei Konzentrationen die x -Werte berechnet, welche Konstanten gibt, also z. B. für die Versuche 1 und 2 nach

der Formel $x = \frac{3(\log \text{Hg}_1 - \log \text{Hg}_2)}{\log \text{Py}_1 - \log \text{Py}_2}$, bekommt man die unter x_1

verzeichneten Werte. Wenn man dagegen annimmt, daß die Verbindungen nur als binäre Elektrolyten aber vollständig zerfallen,

würde die Formel $\frac{C_{\text{Py}}^x}{C_{\text{Hg}}^2} = k$ gelten, was zu den unter x_2 ver-

zeichneten Zahlen führt. Die Berechnungen können nur eine Sache zeigen, nämlich daß unter allen Voraussetzungen die x -Werte beständig ansteigen; daher muß man annehmen, daß nicht ein, sondern mehrere höhere Pyridin-Additionsprodukte in den Lösungen vorhanden sind; unter diesen Umständen erscheint eine mehr eingehende physikalisch-chemische Untersuchung weniger verheißend.

Nitrate. PÉSCI beschreibt das Salz $(C_5H_5N)_2Hg(NO_3)_2 + 2H_2O$, welches aus warmem Wasser ohne Zersetzung umkrystallisiert werden kann. Ich bekam das Salz, als zu einer Lösung von 40 g $Hg(NO_3)_2$ in einem Gemisch von 60 ccm Wasser und 12 ccm verdünnter Salpetersäure 30 g reines Pyridin gesetzt worden. Die Substanz enthielt 38.55 % Hg anstatt berechnet 38.61 % Hg. — Die Löslichkeit wurde mit reinem Wasser und mit Pyridinlösungen von höchstens 10 % bestimmt. Temperatur 18.1°.

Nr.	Normal in Pyridin	Normal in Hg
1	0	0.1802
2	0.211	0.2289
3	0.422	0.2819
4	0.633	0.3365
5	0.844	0.3910
6	1.055	0.4494
7	1.266	0.5074

Auch hier ist eine sehr bedeutende Erhöhung der Löslichkeit durch Pyridin zu beobachten.

Upsala, Universitätslaboratorium.

Bei der Redaktion eingegangen am 12. Dezember 1907.