

23054

Ueber die  
**Einwirkung des Ammoniaks**  
auf  
**Quecksilberoxydsalze,**  
mit besonderer  
Berücksichtigung des Hahnemannschen Salzes.

---

Eine  
mit Genehmigung der Hochverordneten  
Medicinischem Facultät der Kaiserlichen Universität zu  
**DORPAT**  
zur Erlangung  
des  
**Magistergrades der Pharmacie**

geschriebene  
**A b h a n d l u n g**  
von  
**Alexander Lösch.**

---



**DORPAT.**

Gedruckt bei E. J. Karow, Universitäts-Buchhändler.

1862.

I m p r i m a t u r .

naec dissertatio ea lege, ut simulac typis fuerit excusa, numerus exemplorum lege praescriptus tradatur collegio ad libros explorandos constituto.

Dorpati Livonorum d. XII. m. Febr. a. MDCCCLXII.

№ 37.  
(L. S.)

*Dr. Rud. Buchheim,*  
med. ord. h. t. Decanus.

D24594

**Seinem vielgeliebten Vater**

widmet

**diese Schrift**

der Sohn.

## VORWORT.

---

**D**er Zweck der vorliegenden Arbeit war die Lösung der Frage, ob die durch Einwirkung des Ammoniaks auf Quecksilberoxydulsalze erhaltenen Verbindungen zu den Amidverbindungen zu rechnen seien oder nicht; und mit dieser Frage auch die Kenntniss der stufenweisen Einwirkung des Ammoniaks auf, Quecksilberoxydulsalze, um dann eine Parallele zwischen den aus den HgO- und den aus den Hg<sub>2</sub>Osalzen erzielten Produkten ziehen zu können. Die aus den ersteren dargestellten Verbindungen, werden nach der allgemeinen Ansicht als Amidverbindungen betrachtet; über die aus den letzteren erhaltenen Produkte sind die Meinungen verschieden. — Dieselben werden entweder als Hg<sub>2</sub>O mit einem Ammoniaksalz, oder als Amidverbindungen betrachtet. In wie weit es mir gelungen ist, die in Rede stehende Frage zu Gunsten der einen oder anderen Ansicht zu lösen und ich meine weiter unten zu erwähnenden Gründe geltend machen kann, überlasse ich dem nachsichtigen Urtheile des Sachkundigen, dem die Schwierig-

keiten, welche sich einem Anfänger bei seinen Arbeiten, namentlich bei einer solchen, in den Weg stellen, nicht fremd sein werden. — Meinen innigsten Dank sage ich hiermit meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Claus für seinen freundlichen Rath, mit welchem derselbe mir stets hilfreich und leitend zur Seite gestanden hat.

**Der Verfasser.**

**D**as Ammoniak war in seinen Salzen, namentlich als Chlor-Ammonium, bereits im 5. Jahrhundert v. Chr. bekannt; die erste unzweifelhafte Erwähnung des freien Ammoniaks findet sich jedoch erst im 13. Jahrhundert in den Schriften Raymund Lullius. Die Darstellungsweise desselben war bis in die Mitte des 15. Jahrhunderts höchst umständlich, und erst seit dieser Zeit wurde es nach der im Allgemeinen noch jetzt üblichen, später verbesserten Methode dargestellt. Als flüchtiges Alkali wurde es bereits im Anfange des 18. Jahrhunderts erkannt, die Kenntniss seiner Zusammensetzung haben wir jedoch erst Berthollet und Davy zu verdanken. Der Letztere namentlich stellte, nachdem es ihm im Anfange dieses Jahrhunderts im Verein mit Berzelius gelungen war, das Ammoniumamalgam darzustellen, unzweideutig die wahre Natur des Ammoniums fest, und bewies, dass dasselbe in der That ein Alkalimetall sei.

Wenn auch gleich seine darüber aufgestellte Theorie mit der gegenwärtig herrschenden, zuerst von Ampère und Mitscherlich aufgestellten, nicht ganz in Einklang gebracht werden kann, so gebührt ihm dennoch ohne Zweifel die Ehre, den Grund zu unseren Kenntnissen über die Ammoniakverbindungen gelegt zu haben. Betrachten wir die zahllosen durch die Einwirkung des Ammoniaks auf organische oder anorganische Körper erhaltenen Verbindungen im weitesten Sinne des Wortes, so sehen wir leicht ein, welch eine wichtige Rolle dasselbe in

der Chemie spielt. Man hielt Anfangs alle diese Verbindungen denen der übrigen Alkalien für vollkommen analog, und erst durch die riesigen Fortschritte, welche die Wissenschaft in der letzteren Zeit machte, ist es gelungen einiges Licht über die wahre Einwirkung des Ammoniaks zu erhalten, und somit die Ueberzeugung zu gewinnen, dass diese in vielen Fällen eine von der, der Alkalien, ganz verschiedene ist. Ungeachtet der vielen darüber ausgeführten Arbeiten sind wir noch lange nicht dahin gelangt, uns alle dabei auftretenden Erscheinungen genügend erklären zu können.

Als man das Ammoniak aus seinen Salzen durch stärkere Alkalien austreiben lernte, sah man auch nur solche Verbindungen als dasselbe enthaltend an, in denen dieses der Fall war. Erst durch die umfassendsten Untersuchungen der neueren Zeit ist es gelungen viele der zahlreichen, durch die Einwirkung des Ammoniaks auf organische und anorganische Körper erhaltenen Produkte als solche zu betrachten, in welchen dasselbe nicht fertig gebildet enthalten ist, aus denen es also nicht auf gewöhnlichem Wege, sondern durch besondere Mittel entwickelt werden kann. Die Schwierigkeiten, welche sich den Analysen solcher Verbindungen in den Weg stellen, liegen theils darin, dass die meisten von denselben durch die Vereinigung mit Säuren, Salzen und Basen, wie auch mit einfachen Körpern, zu so complicirten Verbindungen Veranlassung geben, dass man über ihre wahre Constitution nur Hypothesen aufstellen kann, theils auch darin, dass man sie schwierig von ganz gleicher Zusammensetzung erhält, indem einige von ihnen durch Temperatur, Feuchtigkeit, ja sogar ohne wahrnehmbare Einflüsse, welche wir uns gar nicht erklären können, sich von selbst zersetzen, und auf diese Weise Verbindungen liefern, welche von den ursprünglich dargestellten sehr verschieden sind. Selbst wenn es uns gelingen würde, sie von ganz gleicher Zu-

sammensetzung zu erhalten, so fehlt uns dennoch in vielen Fällen die Kenntniss der zu ihrer Analyse nöthigen Reagentien, indem die meisten von ihnen, auf gewöhnlichem Wege analysirt, uns ganz falsche Resultate liefern würden. Die zahlreichen, durch Einwirkung des Ammoniaks auf organische Körper erhaltenen Verbindungen, in welchen das Ammoniak nicht als solches vorhanden ist, wie z. B. die Amide, Nitrile, Imide etc., können sämmtlich als Substitutionsprodukte betrachtet werden. In wie weit diese Anschauungsweise auf derartige anorganische Verbindungen Geltung finden kann, ist eine Frage, über deren Beantwortung selbst die grössten Chemiker uneinig sind.

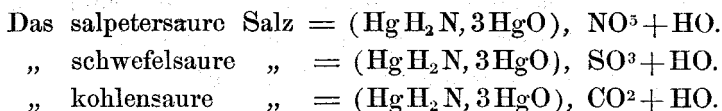
Betrachten wir z. B. die Verbindungen, welche wir durch Einwirkung des Ammoniaks auf die Cobalt- und Platinsalze erhalten, so sehen wir, dass sich die Zusammensetzung derselben durch die Substitutionstheorie nur gezwungen erklären lässt. Allgemein werden dieselben gegenwärtig nach der neuesten Ansicht als copulirte Ammoniake, d. h. als gepaarte Verbindungen des Ammoniaks mit den Metalloxyden betrachtet. Sie verbinden sich sowohl mit den Wasserstoffsäuren, unter Abscheidung von Wasser, wie auch mit den Sauerstoffsäuren zu Salzen, in welchen weder das Ammoniak, noch das Metall durch die gewöhnlichen Mittel nachgewiesen werden können.

Unter den bedeutendsten Chemikern, welche sich mit den Untersuchungen der Ammoniakbasen des Cobalts beschäftigt haben, sind namentlich Gibbs, Genth und Fremy zu nennen. Diese Theorie der gepaarten, aus Ammoniak \*) und Metalloxyd bestehenden Radikale, wurde Anfangs von Guibourt auch auf die Quecksilberbasen ausgedehnt. Man hat bis jetzt überhaupt nur die durch Einwirkung des Ammoniaks auf Quecksilberoxydsalze erhaltenen Produkte genauer untersucht. Gui-

---

\*) Erdmann, Journal für prakt. Chemie. Bd. 75. S. 123. 1858.

bourt betrachtet diese Verbindungen als aus Quecksilberoxyd und Ammoniak bestehend, also als solche, welche durch blosse Vereinigung entstanden seien. Seiner Meinung traten auch bald noch einige andere Chemiker, wie z. B. Mitscherlich und Thenard bei. Durch die umfassenden \*) Untersuchungen Kanes wurde jedoch diese Theorie bald über den Haufen geworfen, und an ihre Stelle trat die gegenwärtig von den Meisten getheilte Ansicht, dass diese Körper als Amidverbindungen zu betrachten seien. Kane nahm nämlich in denselben das hypothetische Radikal Amid ( $\text{NH}^2$ ) an, und betrachtete das Ammoniak als Amidwasserstoff, das Ammonium aber als eine Verbindung von  $\text{NH}^2$  mit 2 Atomen Wasserstoff. Später hat Millon \*\*) diese Verbindungen einer genauen Prüfung unterworfen, und die durch Einwirkung von Ammoniak auf Quecksilberoxyd oder Quecksilberoxydsalze entstehenden Doppelverbindungen als Basen constatirt. Dieselben sind stärker als das Ammoniak selbst, indem sie dieses aus den Salzen austreiben, und sich mit Kohlensäure so begierig verbinden, dass es sehr schwierig ist, sie frei davon darzustellen. Millon glaubte die quecksilberhaltige, durch Einwirkung des Ammoniaks auf Quecksilberoxyd erhaltene Base, deren Zusammensetzung er als  $\text{HgH}_2\text{N}, 3\text{HgO}$  annahm, durch die Alkalien austreiben und isoliren zu können. Ihre Salze wären seiner Ansicht nach folgendermassen zusammengesetzt.

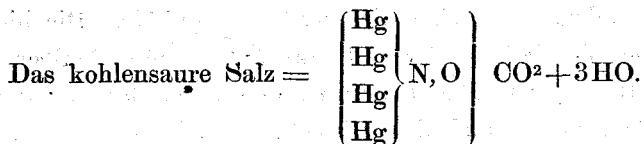
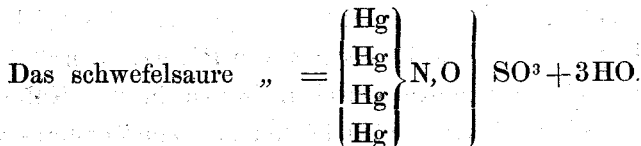
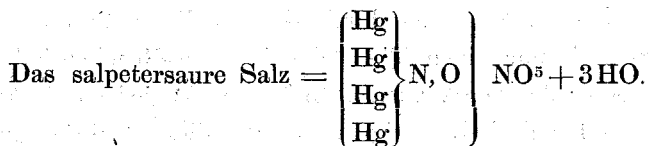



---

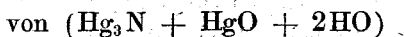
\*) Erdmanns Journal für prakt. Chemie. Bd. 75. S. 130. 1858.

\*\*) Erdmanns Journal für prakt. Chemie. Bd. 75. S. 131. 1858.

Nach der Substitutionstheorie würden sich dieselben vom Ammoniumoxydhydrat auf folgende Weise ableiten lassen.



Wenngleich sich diese Verbindungen vom Ammoniak oder Ammoniumoxydhydrat nicht ganz ungezwungen ableiten lassen, so ist dies kein Grund diese Theorie zu verwerfen, da ja auch die Theorie der gepaarten Radikale die der Substitution nicht ausschliesst. In der organischen Chemie haben wir bereits die Amide rein darzustellen kennen gelernt, und damit, dass dieses bei den ebenerwähnten Quecksilberverbindungen noch nicht gelungen, ist noch gar nicht gesagt, dass es unmöglich sei. Weil uns die Mittel und Wege dazu fehlen, können wir durchaus nicht ihre Existenz ausschliessen. Von denjenigen Chemikern, welche sich ausser den bereits genannten mit den Quecksilberamidverbindungen beschäftigt haben, sind Schrötter, Hoffmann und Rammelsberg zu nennen. \*) Der von dem Letzteren entwickelten Theorie zufolge, sollten dieselben, Verbindungen Stickstoffquecksilber mit Metalloxyden sein.



\*) Erdmann, Journal für prakt. Chemie. 1858. Bd. 75. Seite 132.

Er glaubte dieser Anschauungsweise vor der Amidtheorie den Vorzug geben zu müssen, und nahm als Stütze seiner Ansicht die Reaktion an, dass man durch Kochen dieser Verbindungen mit Aetzkali nur einen Theil des in denselben enthaltenen Stickstoffs als Ammoniak austreiben könne. Da jedoch die Amide genau dasselbe Verhalten zeigen, so kann diese Reaktion durchaus nicht als Beweis für seine Theorie gelten. Das Stickstoffquecksilber wurde in der That später von Plantamour\*) isolirt erhalten, indem er gelbes Quecksilberoxyd in der Kälte mit trockenem Ammoniakgas behandelte, und hierauf ersteres unter fortwährendem Ueberleiten des letzteren erhitzte. Die hierbei erhaltene Verbindung bestand aus Stickstoffquecksilber und Quecksilberoxydul. Das letztere wurde mit verdünnter Salpetersäure ausgezogen, und das Stickstoffquecksilber blieb als ein braunes, durch Erhitzen leicht detonirendes Pulver zurück.

---

## Die Einwirkung des Ammoniaks auf Quecksilberchlorid.

---

Wenn man eine Lösung von Quecksilberchlorid mit Aetzammoniak behandelt, so erhält man Niederschläge, welche, je nachdem das letztere im Ueberschuss vorhanden ist oder nicht, verschieden zusammengesetzt sind. Die Konstitution derselben ist zuerst von Kane richtig erklärt worden. Der durch Fällen von Quecksilberchloridlösung mit überschüssigen Ammoniak erhaltene Niederschlag besitzt die Zusammensetzung  $H_2HgN, HgCl$ .

Er liefert beim raschen Erhitzen Quecksilberchlorür, Stickstoff und Ammoniak; beim Behandeln mit trockenem Salzsäure-

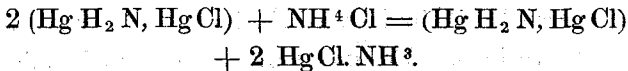
---

\*) Ann. d. Chemie u. Pharmac. 40. S. 115.

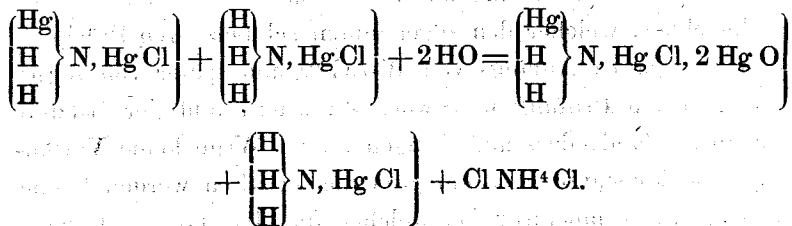
gas, geht derselbe ohne gleichzeitiges Auftreten von Wasser in Alembrothsalz über, durch Schwefelkalium, -barium, Jodkalium wird aller Stickstoff in Form von Ammoniak entwickelt, durch Alkalien dagegen nur ein Theil desselben; durch Kochen mit Wasser wird der Verbindung Chlorammonium entzogen. Alle diese Reaktionen zeigen unzweideutig, dass der weisse Niederschlag eine Amidverbindung ist, — Wäre er z. B. keine solche, sondern enthielte Ammoniak und Quecksilberoxyd, so könnte sich beim Erhitzen kein Stickstoff entwickeln und beim Behandeln mit trockenem Salzsäuregas müsste statt Alembrothsalz, Quecksilberchlorür und Salmiak entstehen. Der obenerwähnte weisse Niederschlag ist in der Medicin unter dem Namen „weisser Präcipitat“ officinell. Behandelt man Ammoniak mit einem grossen Ueberschuss von Sublimatlösung, so erhält man eine Verbindung, welche entweder als  $\text{Hg.H}_2\text{N}, 3\text{Hg Cl}$ , oder als  $(\text{Hg.H}_2\text{N}, 2\text{Hg Cl}) + \text{Hg Cl}$  zu betrachten ist. Wenn man auf den durch Zusatz von überschüssigem Ammoniak auf Quecksilberchloridlösung entstandenen Niederschlag, Alkalien oder kaltes Wasser einwirken lässt, so erhält man einen dem eben-erwähnten analog zusammengesetzten Körper, der nur statt  $2\text{Hg Cl}, 2\text{HgO}$  enthält und folgendermassen zusammengesetzt ist:  $(\text{Hg.H}_2\text{N}, 2\text{HgO}) + \text{Hg Cl}$ , während sich in Lösung Salmiak findet.

Versetzt man eine Lösung von Chlorammonium und Quecksilberchlorid mit kohlensaurem Natron, -Kalii, kohlensaurem Ammoniak oder Aetzammoniak, so erhält man einen weissen Niederschlag, welcher den sogenannten schmelzbaren Präcipitat darstellt. Er ist Anfangs von Wöhler und später von Krug einer genauen Prüfung unterworfen worden, und der Letztere namentlich fand, dass auf ebengenanntem Wege keine Verbindung von konstanter Zusammensetzung erhalten werden könne. Je nach der Temperatur bei welcher dieselbe dargestellt wird,

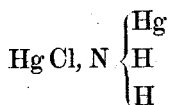
stellt sie ein wechselndes Gemenge von  $\text{Hg H}_2\text{N}$ ,  $\text{Hg Cl}$  und  $\text{Hg Cl, NH}^3$  dar. Wenn man die Fällung bei 0% vornimmt, und den Niederschlag sogleich abfiltrirt, so besteht derselbe fast nur aus  $\text{Hg H}_2\text{N}$ ,  $\text{Hg Cl}$ , hat dann also die Zusammensetzung des unschmelzbaren Präcipitats. Lässt man ihn aber längere Zeit mit der Salmiaklösung in Berührung, so beginnt letztere zersetzend auf denselben einzuwirken, und es entsteht,  $\text{Hg Cl, NH}^3$ , welches mit dem überschüssigen unzersetzten  $\text{Hg Cl, NH}^2$   $\text{Hg}$ , die Verbindung  $x \text{ Hg H}_2\text{N, Hg Cl} + x \text{ Hg Cl NH}^3$  liefert, und die Ursache des Schmelzens dieses Präparats beim Erhitzen ist.



Aus ebenerwähnten Gründen ist es auch leicht einzusehen, dass die Temperatur und die Dauer der Einwirkung der Salmiaklösung auf den Niederschlag, einen bedeutenden Einfluss auf die Zusammensetzung der Verbindung ausüben müssen, indem sich z. B. bei höherer Temperatur das  $\text{Hg H}_2\text{N, Hg Cl}$  mit der Salmiaklösung sogleich in  $\text{Hg Cl, NH}^3$  zu zersetzen beginnt. Behandelt man den weissen schmelzbaren Präcipitat längere Zeit mit Wasser, so färbt sich derselbe gelb, indem er dadurch in diejenige Verbindung übergeht, welche beim Digeriren des unschmelzbaren Präcipitats mit kaltem Wasser erhalten wurde, nur mit dem Unterschiede, dass hier, nicht wie dort blos Chlorammonium, sondern neben demselben auch  $\text{Hg Cl, NH}^3$  in Lösung geht.



Wenn man eine Sublimatlösung mit Ammoniak fällt und den Niederschlag sogleich abfiltrirt, so besteht derselbe nur aus



Es bildet sich auch in diesem Falle aus dem Chlor des Quecksilberchlorids und dem Ammoniak, Chlorammonium; dieses kann aber, weil es nicht schon von vornherein vorhanden ist, nicht zersetzend auf das  $\text{HgH}_2\text{N}$ ,  $\text{HgCl}$  einwirken, wenn man den Niederschlag sofort von der über ihm stehenden Flüssigkeit entfernt.

Lässt man ihn dagegen mit der Letzteren längere Zeit in Berührung, so beginnt auch hier eine solche Zersetzung, wie beim Fällen einer Lösung von Quecksilberchlorid und Chlorammonium durch kohleensaures- oder Aetzammoniak.

Aus dem  $\text{HgJ}$  und  $\text{HgBr}$  sind ganz analog zusammengesetzte Amidverbindungen dargestellt worden.

---

## Die Einwirkung des Ammoniaks auf Quecksilberchlorür.

Die durch die Einwirkung des Ammoniaks auf Quecksilberchlorür entstehenden Verbindungen sind bis jetzt ziemlich oberflächlich untersucht, und die über dieselben angestellten Analysen auf eine nicht befriedigende Weise ausgeführt worden, wie es die folgende von Kane\*) über diesen Gegenstand erschienene Arbeit zeigen wird. Er theilt Nachstehendes mit.

---

\*) Poggendorffs Ann. Bd. 42. S. 180.

„Wenn man Quecksilberchlorür mit Ammoniak übergiesst, so wird dasselbe sofort schwarz, und behält diese Farbe unverändert sogar beim Kochen bei. So lange diese Verbindung feucht ist, bleibt sie fast ganz schwarz, während des Trocknens wird sie aber heller, und ganz getrocknet wird sie fast dunkelgrau, wiederum befeuchtet, wird sie aber aufs Neue schwarz; der Luft ausgesetzt oder mässig erhitzt, verändert sie sich nicht, und verliert auch nichts an Farbe oder Gewicht wenn sie in einem Platintiegel auf einem Sandbade einige Stunden bei einer Temperatur von 180° F. erhalten wird. Mit Wasser gekocht scheint sie keine Veränderung zu erleiden. In einer Glasröhre stärker erhitzt, giebt sie erst eine Spur Wasser, nebst viel Ammoniak und Stickstoff, und dann sublimirt Quecksilberchlorür und metallisches Quecksilber.“ Die Analyse dieses schwarzen Niederschlages führte er auf folgende Weise aus. Er behandelte eine gewogene Quantität Quecksilberchlorür mit Ammoniak, und bemerkte, dass ein Theil des Chlors theils als Chlorammonium, theils als Quecksilberchlorid in Lösung ging. Diese sättigte er mit Salpetersäure, bestimmte in derselben das Chlor als Chlorsilber, und aus der Menge dieses letzteren berechnete er die Quantität des in dem Niederschlage noch rückständig gebliebenen Chlors. Das Quecksilber bestimmte er entweder metallisch, durch Kochen der schwarzen Verbindung mit Salzsäure und Fällen der Lösung mit Zinnchlorür, oder als Schwefelquecksilber, indem er sie in Königswasser löste, mit Schwefelwasserstoff fällte, den Niederschlag nochmals zur Entfernung des ihm beigemengten Schwefels in Salpetersäure löste, und aufs Neue mit Schwefelwasserstoff behandelte. Das Ammoniak bestimmte er als Chlorammonium, indem er die Verbindung mit  $\text{JKa}$  bis zum vollkommenen Austreiben des Ammoniak kochte, und dieses in Salzsäure leitete.

Kane erhielt hierbei folgende Resultate:

88,33% Quecksilber,

7,95% Chlor,

3,36% Ammoniak

und stellte für die Zusammensetzung des schwarzen Niederschlages die Formel  $\text{Hg}_2 \text{H}_2 \text{N}$ ,  $\text{Hg}_2 \text{Cl}$  auf. Er sagt weiter über den bei der Einwirkung des Ammoniaks auf Quecksilberchlorür stattfindenden Vorgang.

„Offenbar ist das schwarze Pulver ein dem weissen Präcipitat entsprechend zusammengesetzter Körper. Das wässrige Ammoniak entzieht dem Quecksilberchlorür die Hälfte des Chlors zur Bildung von Salzsäure, und zwar entweder durch Zersetzung von Wasser oder Ammoniak. Im ersteren Falle würde sich Quecksilberoxyd bilden und damit ein Theil des Ammoniaks verbinden, im letzteren Falle ein Amid von niedriger Stufe entstehen; in beiden Fällen aber, noch Quecksilberchlorür in die Verbindung eintreten.“

Nach Kane hat Ullgren diesen Niederschlag untersucht, und die vom Ersteren erhaltenen Resultate vollkommen bestätigt. Er giebt als Beweis dafür, dass diese Verbindung nicht die von Mitscherlich angegebene Zusammensetzung ( $\text{Hg}_2 \text{O}$ ,  $\text{Cl NH}^4$ ) besitzt, also keinen Sauerstoff enthält, folgende Reaction an.

„Wenn man über das zuvor bei 100% getrocknete Pulver trockenes Salzsäuregas leitet, so verwandelt sich dasselbe, ohne eine Spur Wasser zu bilden, in ein Gemenge von Quecksilberchlorür und Chlorammonium. Das Nichtauftreten von Wasser giebt also den Beweis dafür, dass in der obenerwähnten schwarzen Verbindung kein Quecksilberoxydul vorhanden sein könne.“

Ueberblickt man die von Kane über diesen Gegenstand mitgetheilten Beobachtungen, so müssen uns viele der Eigenschaften, welche er einer Quecksilberamidverbindung zuschreibt,

wie auch die Art und Weise der Ausführung seiner Analysen auffallend erscheinen. Wie es ihm gelungen ist, einen so leicht zersetzbaren Körper, welcher sowohl durch Kochen mit Wasser, (beim Behandeln der Amidverbindungen mit Wasser geben dieselben bekanntlich an dieses Ammoniak ab) wie auch trocken bei einer 40% wenig übersteigenden Temperatur erhitzt, bedeutende Veränderungen erleidet, dennoch ohne irgend eine Gewichtsabnahme mit Wasser zu kochen, und sogar bei 180% mehrere Stunden zu erhitzen, ist nicht einzusehen. Was die Analysen betrifft, so ist es namentlich die Quecksilberbestimmung, welche uns ihrer Eigenthümlichkeit wegen in die Augen fallen mus. Zwei Körper, von denen der eine nur in höchst geringer Quantität, der andere gar nicht in Salpetersäure löslich ist, dennoch durch Lösen des einen, diesen von dem anderen trennen zu wollen, ist nicht wohl möglich.

---

## Die Einwirkung des Ammoniaks auf salpetersaures Quecksilberoxyd.

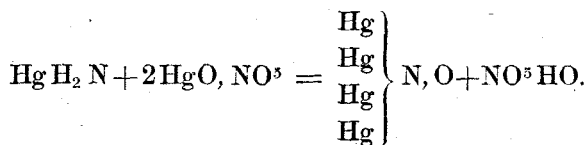
---

Die hierbei auftretenden Zersetzungsprodukte sind ebenso, wie bei den übrigen Quecksilbersalzen, von verschiedener Zusammensetzung, je nachdem das Ammoniak im Ueberfluss angewendet wird oder nicht; ferner im concentrirten oder verdünnten Zustande.

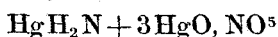
Diese Verbindungen sind namentlich von Soubeiran, Mitscherlich und Kane untersucht worden.

Fällt man eine verdünnte, möglichst neutrale Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd durch verdünntes nicht überschüssiges Ammoniak, unter Beobachtung der Vorsicht, dass

man letzteres allmählig zusetzt, während man die Lösung des Quecksilbersalzes stark umrührt, so erhält man einen weissen Niederschlag, welcher nach Kane folgende Zusammensetzung besitzt.



Aetzkali entwickelt aus demselben selbst beim Kochen kein Ammoniak. Beim Behandeln mit Wasser wird ihm salpetersaures Ammoniumoxyd entzogen, und die Verbindung geht in eine basischere über, welche die Zusammensetzung



hat. Man erhält dieselbe auch, wenn verdünnte salpetersaure Quecksilberoxydlösung mit einem Ueberschuss von Ammoniak behandelt wird. Sie entwickelt ebenso wie die vorhergehende beim Kochen mit Aetzkali kein Ammoniak. Wird  $\text{HgH}_2\text{N} + 2\text{HgO}, \text{NO}^5$  mit verdünnter salpetersaurer Ammoniaklösung behandelt, so löst sich dasselbe auf, und man erhält beim Abdampfen gelbliche Kristalle von der Zusammensetzung  $\text{HgH}_2\text{N}, + 3\text{HgO}, \text{NO}^5$  nach Kane oder  $\text{H}_3\text{N} + 2\text{HgO}, \text{NO}^5$  nach Mitscherlich. Kocht man dagegen  $\text{HgH}_2\text{N} + 2\text{HgO}, \text{NO}^5$  mit einer konzentrirten Lösung von salpetersaurem Ammoniak, so erhält man beim Abdampfen ebenfalls nadelförmige Kristalle, von der Zusammensetzung  $(\text{HgH}_2\text{N} + 3\text{HgO}, \text{NO}^5) + 2\text{NH}^4\text{O}, \text{NO}^5 2\text{HO}$ . nach Kane oder  $4\text{HgO} + 3\text{NH}^4\text{O}, \text{NO}^5$  nach Mitscherlich.

Diese Verbindung wird durch Wasser wieder in salpetersaures Ammoniak und  $\text{H}_2\text{NHg} + 2\text{HgO}, \text{NO}^5$  gespalten.

## Die Einwirkung des Ammoniaks auf salpetersaures Quecksilberoxydul.

Die erste Anregung, die bei der Einwirkung des Ammoniaks auf salpetersaures Quecksilberoxydul entstehenden Verbindungen näher zu prüfen, wurde zuerst im Jahre 1786 von Hahnemann gegeben, als derselbe sein noch jetzt unter dem Namen „Hahnemann's lösliches Quecksilber“ gebräuchliches Präparat in die Medicin einfuhrte. In der ersten Zeit wurde ihm ein Platz unter den wichtigsten Arzneimitteln eingeräumt und mehrere Chemiker, unter denen Götting, Fischer, Gren, Trommsdorff, Bucholz, Schulze etc. zu nennen sind, gaben sich Mühe, mehr das medicinische, als das chemische Interesse im Auge habend, eine möglichst genaue Darstellungsweise eines Präparats von gleicher Zusammensetzung auszumitteln. Ohne Kenntniss der Constitution konnte natürlich keine Rede von einem gleichen Präparate sein, und so wurde man nothwendigerweise darauf geführt, erst dieses, und dann im Allgemeinen die bei der Einwirkung des Ammoniaks auf Quecksilberoxydulsalze entstehenden Verbindungen einer genaueren Untersuchung zu unterwerfen. Gegenwärtig kann das Hahnemannsche Salz nur chemisches Interesse beanspruchen, insofern es zu den Amidverbindungen gehört; in medicinischer Beziehung dagegen muss dasselbe ohne Zweifel zu den obsoleten Mitteln gerechnet werden.

Dass Hahnemann selbst von der Zusammensetzung seines Präparats keine Idee hatte, geht schon aus seiner zur Darstellung desselben gegebenen Vorschrift hervor, indem er weder auf die Quantität des zur Fällung anzuwendenden Ammoniaks, noch auf die Oxydationsstufe des Quecksilbers Gewicht legte. Eine genauere Bereitungsart dieses Salzes finden wir zuerst

von Buchholz angegeben in seinem im Anfange dieses Jahrhunderts erschienenen Werke: „Theorie und Praxis der pharmaceutisch-chemischen Arbeiten“. Er richtete sein Augenmerk hauptsächlich auf die Darstellung eines reinen Oxydulsalzes, wozu er folgende weitläufige Vorschrift gab.

„Man lässt gleiche Theile Quecksilber und reine Salpetersäure von 1,23 spec. Gewicht unter schwachen Erwärmen auf einander einwirken, bis sich keine rothen Dämpfe mehr zeigen. Hierauf wird das Ganze zur Trockne verdampft, und das Salz mit dem noch ungelöst gebliebenen Quecksilber, bis zum Verschwinden des letzteren zusammengerieben, die trockene Masse unter Erwärmen in Wasser gelöst, und mit Aetzkali auf seine Reinheit geprüft.“ Gab dieses in der Lösung keinen rothen, sondern einen rein schwarzen Niederschlag, so meinte er oxydfreies salpetersaures Quecksilberoxydul dargestellt zu haben. Wie sehr er dabei im Irrthum war, leuchtet sowohl aus der Art und Weise dasselbe zu bereiten, wie auch zu prüfen, leicht ein. Bei der Darstellung des Hahnemannschen Salzes selbst verfuhr er folgendermassen. Er löste 4 Unzen des vermeintlich oxydfreien salpetersauren Quecksilberoxyduls unter Zusatz von 4–6 Drachm. Salpetersäure in 14–16 Pfd. destillirten Wassers und fügte zu dieser Lösung unter öfterem Umschütteln allmählig eine mit 8–12 Theilen Wasser verdünnte Aetzammoniakflüssigkeit so lange hinzu, als sich noch ein rein schwarzer Niederschlag bildete. Diesen filtrirte er ab, wusch ihn zweimal mit Wasser aus und trocknete ihn bei gewöhnlicher Temperatur zwischen Fliesspapier.

Die vor Buchholz allgemein gebräuchliche Methode salpetersaures Quecksilberoxydul durch Behandeln von Quecksilber mit verdünnter Salpetersäure in der Kälte darzustellen, hielt er für unvortheilhaft, und verwarf sie deshalb, während man schwerlich eine complicirtere und zugleich unrichtigere auffinden könnte, als die, welche er vorgeschrieben hatte. Auch

jetzt noch ist in einigen neueren Werken zur Darstellung eines reinen Oxydulsalzes die Digestion des Quecksilbers in der Kälte angegeben. Ich habe den Versuch öfters angestellt, und dieses durchaus nicht bestätigt gefunden. Es ist in der That möglich, oxydfreies Salz auf diesem Wege zu erhalten, hierzu ist aber unbedingt, namentlich wenn die Quantität des Quecksilbers einige Unzen beträgt, ein mehrwöchentliches Digeriren nothwendig. Viel schneller kommt man auf diese Weise zum Ziel, dass man die Einwirkung der Salpetersäure auf das Quecksilber bei einer Temperatur von 80—90% vor sich gehen lässt. Ich habe bei Anwendung von 3—4 Unzen Quecksilber nach 2mal 24 stündigem Digeriren auf diese Weise eine Lösung erhalten, in welcher, nach Ausfällung des Quecksilberoxyduls durch Kochsalz, keine Spur von Quecksilber durch Zinnchlorür nachgewiesen werden konnte, die also vollkommen Oxydfrei war. Alle Bedingungen, wie z. B. das Ammoniak und das salpetersaure Quecksilberoxydul nur in sehr verdünnter Lösung auf einander einwirken zu lassen, einen Ueberschuss von ersterem zu vermeiden, den Niederschlag wenig auszuwaschen, ihn bei gewöhnlicher Temperatur zu trocknen und vor der Einwirkung des Lichts zu schützen, waren Buchholz zur Erzielung eines gleichen Präparats bekannt, wie schon daraus hervorgeht, dass er sich dahin ausspricht, bei Nichtbeobachtung dieser Vorsichtsmassregeln statt eines schwarzen, einen grauen Niederschlag zu erhalten; die Theorie des Vorganges selbst war ihm jedoch noch sehr unklar. Er sagte darüber in seinem obenerwähnten Werke Folgendes\*): „So wie ein Theil des Ammoniums zugemischt wird, so verbindet er sich mit einem Antheil der Säure des salpetersauren Quecksilberoxyduls zum salpetersauren Ammo-

---

\*) Buchholz, Theorie und Praxis der pharmaceutisch-chemischen Arbeiten. Bd. 1. S. 107.

nium, wodurch ein Antheil schwarzes Quecksilberoxydul, der mit Salpetersäure, die an das Ammonium getreten ist, vorher verbunden war, ausgeschieden wird; zugleich verbindet sich das entstandene salpetersaure Ammonium mit einem anderen Antheil von Oxydul zu der dreifachen weissen Verbindung, die, wenn die Auflösung genug mit Wasser verdünnt ist, Anfangs wenigstens grösstentheils aufgelöst bleibt. So wie die Hinzufügung des Ammoniums fortgesetzt wird, vermehrt sich auch jene dreifache Verbindung, und die Auflösung wird immer mehr damit gesättigt; mit dieser Sättigung vermehrt sich auch stufenweise das Bestreben derselben sich auszuschneiden, welches Bestreben verursacht, dass beim fortgesetzten Niederschlagen des schwarzen Oxyduls durch Ammonium immer mehr von der dreifachen Verbindung mit niederfällt, und die Farbe des Niederschlages heller macht, so dass endlich ein Zeitpunkt eintritt, wo fast reiner weisser Niederschlag erfolgt. Hieraus wird klar, dass die Absonderung des schwarzen Quecksilberoxyduls von der weissen Tripelverbindung um so schwieriger ist, je weniger die Auflösung verdünnt war, und dass, würde man die Quecksilber-Auflösung mit einer so ungeheuren Menge Wasser verdünnen, sie hinreichend wäre, die sich bildende dreifache Verbindung von dem ammoniumsalpetersauren Quecksilberoxydul aufgelöst zu erhalten, sich auch das schwarze Quecksilberoxydul völlig rein durch Ammonium ausscheiden liesse. Dieses ist aber theils zu kostspielig, theils wegen der dazu nöthigen ungeheuren grossen Gefässe bei Bearbeitung von grösseren Mengen der angeführten Stoffe unmöglich.“

Aus seiner Ansicht über die Art und Weise der Einwirkung des Ammoniaks auf salpetersaures Quecksilberoxydul sieht man, dass er sie der übrigen Alkalien für analog hielt, und sich für die Möglichkeit aussprach, durch Ammoniak aus Quecksilberoxydulsalzen reines Oxydul ausscheiden zu können.

Das Hahnemannsche Salz musste seiner Meinung nach, keine chemische Verbindung, sondern ein blosses Gemenge sein.

Nach Bucholz haben sich viele Chemiker mit der Analyse sowohl, wie auch mit der Ausmittelung der besten Bereitungsweise des Hahnemannschen Salzes beschäftigt. Unter ihnen sind namentlich Pagenstecher, Duflos, Mitscherlich, Kane und Wittstein zu nennen. Ihren Untersuchungen lag, wie oben erwähnt, weniger die specielle Darstellung dieses Salzes, als überhaupt die Kenntniss der Einwirkungsweise des Ammoniaks auf Quecksilberoxydulsalze im Allgemeinen zu Grunde. Es sei mir hier gestattet auf die neuesten, von den zuletzt genannten Chemikern darüber erschienenen Arbeiten etwas genauer einzugehen.

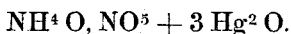
Mitscherlich analysirte den bei der Einwirkung\*) von verdünntem Aetzammoniak auf salpetersaures Quecksilberoxydul erhaltenen schwarzen Niederschlag auf folgende Weise. Er löste denselben in Salzsäure und fällte das Quecksilber durch Zinnchlorür. Die Salpetersäure bestimmte er dadurch, dass er das Salz mit Schwefelbarium auskochte, das überschüssige Schwefelbarium durch Einleiten von Kohlensäure zersetzte, den in Lösung befindlichen salpetersauren Baryt hierauf ausfällte, und aus der Menge des im Niederschlage enthaltenen Baryts, die Quantität der Salpetersäure berechnete. Das Ammoniak wurde durch Erhitzen mit Schwefelbarium ausgetrieben, in Salzsäure geleitet, und als Cchlorammonium bestimmt.

Ueber die Theorie der Einwirkung sagt er folgendes: „Beim Zusatz des Ammoniaks zu der Auflösung des salpetersauren Quecksilberoxyduls entzieht dieses die Salpetersäure dem Quecksilberoxydul, und bildet salpetersaures Ammoniak. Ein Theil

---

\*) Poggendorffs Annal. Bd. 9. S. 401.

dieses Salzes nimmt aber im Entstehen die ganze Quantität des ausgeschiedenen Quecksilberoxyduls auf, um salpetersaures Quecksilberoxydul-Ammoniak zu bilden. In der Flüssigkeit ist also noch rückständiges salpetersaures Quecksilberoxydul und salpetersaures Ammoniak. Die Zersetzung und Verbindung geht noch so lange auf diese Weise vor sich, bis alles salpetersaure Quecksilberoxydul in salpetersaures Ammoniak und salpetersaures Quecksilberoxydul-Ammoniak verwandelt ist. Setzt man nun noch mehr Ammoniak hinzu, so reagirt die Flüssigkeit alkalisch, und der Niederschlag wird zersetzt. Er ändert sich dann in ein höchst fein vertheiltes, schweres graues Pulver um, das mit Salzsäure erhitzt, Kügelchen bildet, welche aus metallischem Quecksilber bestehen. In der Flüssigkeit findet man Oxyd, woraus also folgt, dass das Oxydul in Metall und Oxyd zerlegt wird. Diese Zersetzung erklärt sich dadurch, dass das salpetersaure Ammoniak eine grössere Verwandtschaft zum Oxyd als zum Oxydul hat. Das salpetersaure Quecksilberoxydul-Ammoniak löst sich in einem Ueberschusse von Ammoniak auf, und bildet eine neue Verbindung, welche salpetersaures Quecksilberoxyd und Ammoniak enthält. Nimmt man zur Fällung concentrirtes, statt des verdünnten Ammoniaks, so findet diese Zersetzung an dem Punkte, wo Ueberschuss von letzterem vorhanden ist, Statt, wie es der Fall sein würde, wenn in der ganzen Masse Ueberschuss von Ammoniak gewesen wäre. Nach Mitscherlichs Ansicht besteht also der schwarze Niederschlag aus



Eine andere Theorie des Vorganges bei der Einwirkung des Ammoniaks auf salpetersaures Quecksilberoxydul ist von Kane und Wittstein aufgestellt worden. Die Hauptsache möge im Nachstehenden wiedergegeben werden.

\*) „Kommt eine Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul mit Aetzammoniak in Berührung, so besteht der dabei vorgehende Process wesentlich darin, dass die Hälfte des Quecksilbersalzes zerlegt wird; die Säure geht an die Hälfte des Ammoniaks, welches durch Entziehung von 1 Mischg.-G. Wasserstoff aus der anderen Hälfte Ammoniak und 1 Mischg.-G. Sauerstoff des Quecksilberoxyduls, also durch Aufnahme von den Elementen eines Mischg.-G. Wasser, zu Ammoniumoxyd geworden ist, und bildet leichtlösliches salpetersaures Ammoniumoxyd. Das eines Mischg.-G. Wasserstoff beraubte Ammoniak nunmehr  $\text{NH}^2$ , tritt an das seines Sauerstoffs beraubte

Quecksilber und bildet Quecksilberamidür,  $\left. \begin{array}{c} \text{H} \\ \text{H} \\ \text{Hg}_2 \end{array} \right\} \text{N}$ , dieses ver-

einigt sich mit der anderen Hälfte des salpetersauren Quecksilberoxyduls zu dem schwarzen Niederschlage. Das salpetersaure Ammoniak zeigt nämlich ein Bestreben mit salpetersaurem Quecksilberoxyd ein (dem Alembrothsalz analoges) leichtlösliches Doppelsalz zu bilden, und um diesem Bestreben zu genügen, veranlasst es zunächst den schwarzen Niederschlag in metallisches Quecksilber und in eine Verbindung von  $\text{Hg H}_2 \text{N} + \text{Hg O, NO}^5$ , welche weiss aussieht, zu zerfallen. Der Niederschlag enthält also ausser seinem Hauptbestandtheil, dem salpetersauren Quecksilberamidür, stets, selbst wenn er auch ganz schwarz aussieht, metallisches Quecksilber und die ( $\text{Hg H}_2 \text{N} + \text{Hg O, NO}^5$ ) weisse Verbindung, das salpetersaure Quecksilberamid eingemengt; aber verhältnissmässig mehr metallisches Quecksilber, als die weisse Verbindung, weil letztere zum Theil schon wieder von dem salpetersauren Ammoniak aufgelöst wor-

---

\*) Wittstein, Darstellung und Prüfung pharmac. und chemischer Präparate. S. 410.

ten ist. Die Zersetzung, oder was dasselbe ist, die Bildung des weissen Körpers nimmt natürlich mit der Vermehrung des Ammoniaks (d. h. des salpetersauren Ammoniaks) zu, und würde man das Alkali bis zur Uebersättigung hinzufügen, so erhielte man statt eines schwarzen, einen grauen Niederschlag.

Eine andere von Mohr aufgestellte Ansicht über \*) die Zusammensetzung des Hahnemannschen Salzes, muss hier noch Erwähnung finden. Derselbe glaubt nämlich, dass der durch verdünntes Ammoniak in salpetersaurer Quecksilberoxydul-lösung hervorbrachte Niederschlag  $\text{NO}^3$  neben  $\text{NH}^2$  enthalte. Es ist in der That eigenthümlich, wie zwei einander so leicht zersetzende Körper, wie diese beiden, in einer Verbindung neben einander bestehen sollen.

---

Nachdem ich der, über die Einwirkung des Ammoniaks auf Quecksilberoxyd- und Oxydulsalze erschienenen Arbeiten Erwähnung gethan habe, sei es mir gestattet, die durch meine eigenen Versuche erhaltenen Resultate im Folgenden mitzutheilen. Da die Quecksilberoxydsalze in dieser Beziehung, wie ich schon oben bemerkte, genau untersucht sind, die Quecksilberoxydulsalze dagegen noch ziemlich viel zu wünschen übrig liessen, so beschränkte ich mich darauf, die Einwirkungsweise des Ammoniaks auf letztere zu untersuchen, und wählte zu diesem Zweck als lösliches Salz das salpetersaure Quecksilberoxydul, als unlösliche Salze das Quecksilberchlorür und das phosphorsaure Quecksilberoxydul. Nur durch die Combination der Erscheinungen, welche wir bei der Einwirkung des Ammoniaks auf ein lösliches sowohl, wie auch auf ein unlösliches Quecksilberoxydulsalz wahrnehmen, können wir über die Rolle, welche das erstere hierbei spielt, einige Kenntnisse erlangen. Den Weg,

---

\*) Commentar zur preussischen Pharmacopoe. S. 488.

welchen ich zu diesem Zweck einschlug, glaube ich als massgebend dafür ansehen zu können, um so sehr, da es, wie ich im Nachstehenden näher erörtern werde, mein Bestreben war, die stufenweise Einwirkung des Ammoniaks genauer zu verfolgen.

Was die Analysen dieser Verbindungen betrifft, so bieten dieselben uns einige in manchen Fällen nicht zu überwindende Schwierigkeiten. Namentlich ist die Wasserbestimmung derselben, welche auch mit als Garantie für die Richtigkeit einer Analyse in Anschlag gebracht werden muss, besonders aber bei diesen Verbindungen von grosser Wichtigkeit ist, unausführbar. Ihrer ungemein leichten Zersetzbarkeit wegen können dieselben bei der zu diesem Zweck nöthigen Temperatur nicht getrocknet werden, und die Anwendung einer die gewöhnliche wenig übersteigenden Temperatur, bis zu welcher sie unverändert erhitzt werden können, führt natürlich nicht zum Ziel, ist also vollkommen zwecklos. Ich habe aus diesem Grunde alle weiter unten zu erwähnenden Verbindungen nur bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet analysirt.

---

## Die Einwirkung des Ammoniaks auf Quecksilberchlorür und phosphorsaures Quecksilberoxydul.

---

Die Verbindungen, welche man bei der Einwirkung des Ammoniaks auf Quecksilberoxydulsalze erhält, sind sehr verschieden, je nachdem ersteres im Ueberschusse angewandt wird oder nicht, und im concentrirten oder im verdünnten Zustande.

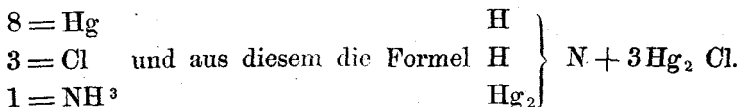
Uebergiesst man die obengenannten in vielem Wasser vertheilten Quecksilberoxydulsalze mit einer zur vollständigen Zersetzung nicht hinreichenden Menge stark verdünnten Aetzam-

moniake (1 Th.  $\text{NH}^3$  von 0,96 sp. 9. mit 40 — 50 Th. HO), so bemerkt man Folgendes.

Anfangs ist die über dem grauschwarzen Niederschlage stehende Flüssigkeit frei von Quecksilber und enthält in dem einen Falle nur phosphorsaures Ammoniak, in dem anderen nur Chlorammonium. Im Niederschlage ist ebenfalls kein metallisches Quecksilber vorhanden. Nach einiger Zeit bemerkt man, wenn mehr Ammoniak hinzugesetzt wird, die Ausscheidung des letzteren, und die Lösung enthält nunmehr einerseits phosphorsaures Ammoniak und phosphorsaures Quecksilberoxyd, und andererseits Chlorammonium und Quecksilberchlorid. Fügt man jetzt überschüssiges Ammoniak hinzu, so wird die Farbe des Niederschlages bedeutend heller, und die Ausscheidung des Quecksilbers nimmt dermassen zu, dass man dasselbe als dünnes Häutchen auf der Flüssigkeit herumschwimmen sieht. Führt man mit dem Zusatze von Ammoniak fort, und lässt dieses längere Zeit auf den Niederschlag einwirken, so nimmt die Quantität des in demselben enthaltenen metallischen Quecksilbers so lange zu, als noch Quecksilberoxydulsalz in der Verbindung enthalten ist. — Behandelt man Quecksilberchlorür oder phosphorsaures Quecksilberoxydul mit einem Ueberschuss concentrirten Ammoniake, so findet die Ausscheidung des metallischen Quecksilbers fast augenblicklich Statt, und man erhält eine Verbindung von ganz hellgrauer Farbe. Ich analysirte nur die bei der ersten Einwirkung des verdünnten Ammoniake auf oben genannte Quecksilberoxydulsalze, und die beim Behandeln der letzteren mit concentrirtem Ammoniak erhaltenen Niederschläge. Das Chlor bestimmte ich als  $\text{Cl Ag}$ , durch Glühen der zu untersuchenden Verbindung mit  $2 \text{CO}^2 \text{NaO}$ ,  $\text{KaO}$ , die Phosphorsäure durch Auskochen mit Schwefelkalium und Zersetzen des Schwefelkalium-Schwefelquecksilbers mit Salzsäure, als  $\text{PO}^5$ ,  $2 \text{MgO}$ . Das Quecksilber und das Ammoniak

wurden auf die weiter unten beim salpetersauren Quecksilberoxydul zu erwähnende Weise bestimmt.

Die Analyse des mit verdünntem Ammoniak behandelten  $\text{Hg}_2 \text{Cl}$  ergab, 86,68 Quecksilber, 11,59 Chlor und 1,82 Ammoniak, woraus sich das Verhältniss



berechnen lässt.

Für 100 Theile

	berechnet.	gefunden.			
8=Hg =800	Hg =86,72	Hg =86,80	86,64	86,68	
3=Cl =106,5	Cl =11,54	Cl =11,60	11,59	12,02	
1=NH <sup>3</sup> = 16 (NH <sup>2</sup> )	NH <sub>2</sub> = 1,73	NH <sup>3</sup> = 1,80	1,86	1,82	
	<hr/> 922,5	<hr/> 90,99	<hr/> 100,20	<hr/> 100,09	<hr/> 100,52

Die aus dem  $\text{Hg}_2 \text{Cl}$  durch Behandeln mit concentrirtem Ammoniak erhaltene Verbindung bestand aus 90,59 Quecksilber, 6,40 Chlor, 3,10 Ammoniak.

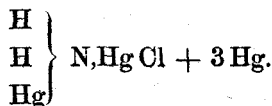
$$5 \text{ Hg} = 500$$

$$1 \text{ Cl} = 35,5$$

$$1 \text{ NH}^2 = 16$$

Die Formel wäre nach dem Verhältniss

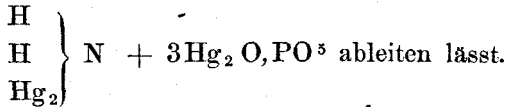
$$\underline{\underline{551,5}}$$



Für 100 Theile

	berechnet.	gefunden.		
Hg =90,66	=90,54	90,46	90,62	
Cl = 6,43	= 6,37	6,40	6,38	
NH <sup>2</sup> = 2,90	NH <sup>3</sup> = 3,01	2,98	2,96	
	<hr/> 99,99	<hr/> 99,91	<hr/> 99,84	<hr/> 99,96

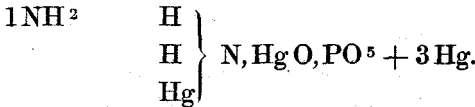
Das phosphorsaure Quecksilberoxydul mit verdünntem Ammoniak behandelt, enthielt 75,69 Quecksilber, 20,18 Phosphorsäure und 1,54 Ammoniak, woraus sich nach dem Verhältniss 8 Hg, 3 PO<sup>5</sup> und 1 H<sub>3</sub>N die Formel



8 Hg = 800	Für 100 Theile			
3 PO <sup>5</sup> = 213	berechnet.		gefunden.	
1 NH <sup>2</sup> = 16	Hg = 75,79	= 75,69	75,80	75,72
3 O = 24	PO <sup>5</sup> = 20,22	= 20,12	20,16	20,20
1053	NH <sup>2</sup> = 1,51	NH <sup>3</sup> = 1,53	1,54	1,49
	O = 2,27		97,34	97,41
	99,79			

Das mit concentrirtem Ammoniak behandelte phosphorsaure Quecksilberoxydul gab 84,00 Quecksilber, 11,82 Phosphorsäure und 2,75 Ammoniak; also ein Verhältniss von 5Hg

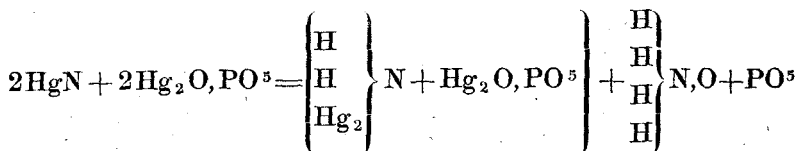
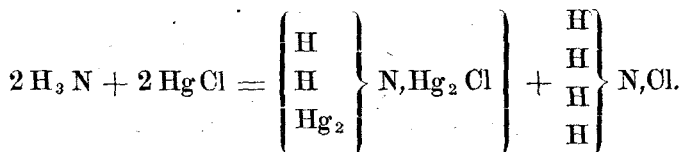
1 PO<sup>5</sup> und aus diesen die Formel



5 Hg = 500	Für 100 Theile			
1 PO <sup>5</sup> = 71	berechnet.		gefunden.	
1 O = 8	Hg = 84,03	= 84,00	84,02	83,94
1 NH <sup>2</sup> = 16	PO <sup>5</sup> = 11,93	= 11,82	11,90	11,87
595	O = 1,34			
	NH <sub>2</sub> = 2,68	NH <sup>3</sup> = 2,75	2,64	2,59
	99,98		98,57	98,40

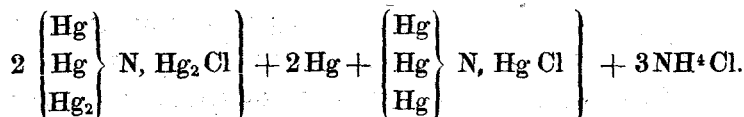
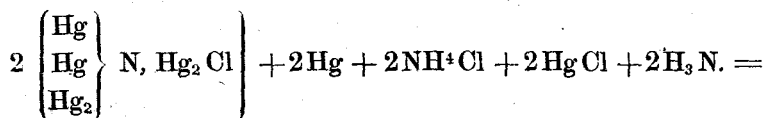
Die erste Einwirkung des Ammoniaks auf die Quecksilberoxydulsalze, bei welcher, weder metallisches Quecksilber im Niederschlage, noch ein Quecksilbersalz in Lösung ist, besteht

offenbar darin, dass sich die Amidverbindung mit dem Oxydsalz bildet.



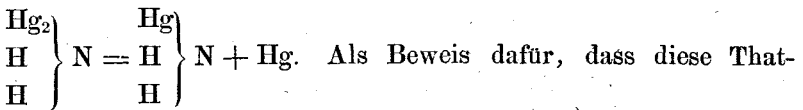
Hierauf macht sich die Neigung der Ammoniaksalze mit den Quecksilberoxydsalzen Doppelsalze zu bilden, geltend; das in Lösung befindliche  $\text{NH}^4 \text{Cl}$  und  $\text{NH}_4 \text{O, PO}_5$  beginnt seine zersetzende Einwirkung auf das in dem Quecksilbersalze enthaltene noch nicht zerlegte überschüssige  $\text{Hg}_2 \text{Cl}$  und  $\text{Hg}_2 \text{O, PO}^5$  auszuüben, und spaltet diese, einerseits in  $\text{HgCl}$  und metallisches  $\text{Hg}$ , und andererseits in  $\text{HgO, PO}^5$  und metallisches  $\text{Hg}$ . Die hierdurch entstandenen Quecksilberoxydsalze bilden mit dem  $\text{NH}^4 \text{Cl}$  und dem  $\text{NH}_4 \text{O, PO}^5$  lösliche Doppelverbindungen.

Fügt man dann noch Ammoniak hinzu, so zersetzt dieses, das in Lösung befindliche Quecksilberoxydsalz, und der Niederschlag besteht nunmehr aus der obenerwähnten Anfangs entstehenden Verbindung, mit der, bei der Einwirkung des Ammoniaks auf Quecksilberoxydsalze sich bildenden und metallischem Quecksilber.



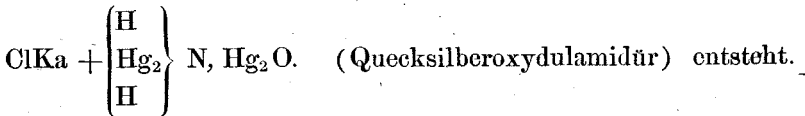
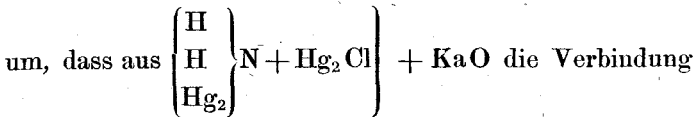
Das Ammoniak übt seine Einwirkung in dieser Weise so lange auf den Niederschlag aus, bis alles Quecksilberchlorür und phosphorsaures Quecksilberoxydul in metallisches Quecksilber und Oxydsalz zersetzt worden ist. Hieraus erklärt sich auch die mit der Dauer der Einwirkung zunehmende Menge des metallischen Quecksilbers in der Verbindung und auch das Hellerwerden derselben.

Nach der vollständigen Spaltung des in der Verbindung enthaltenen Quecksilberoxyduls in Metall und Oxyd, dehnt das Ammoniak seine zersetzende Einwirkung auch auf das Quecksilberamidür aus, und zerlegt dieses analog dem Quecksilberoxydul in metallisches Quecksilber und Quecksilberamid.

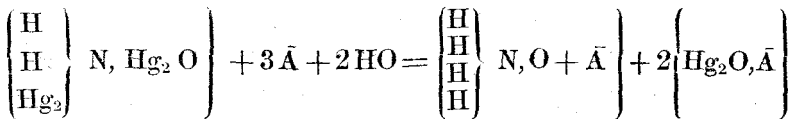


sache keine bloß theoretisch hingeworfene Bemerkung ist, glaube ich folgenden Versuch anführen zu können.

Wenn man die beim Behandeln des  $\text{Hg}_2 \text{Cl}$  mit verdünntem Ammoniak erhaltene Verbindung mit verdünnter Aetzkallilösung digerirt, so setzt sie sich mit letzterem auf die Weise



Behandelt man nun dieses mit verdünnter Essigsäure, so erhält man eine Lösung von essigsaurem Quecksilberoxydul und essigsaurem Ammoniak.



So lange also noch Quecksilberamidür in der Verbindung enthalten ist, muss, nach der obenbeschriebenen Behandlungsweise, Quecksilberoxydul in Lösung gehen. Wenn man  $\text{Hg}_2 \text{Cl}$  längere Zeit mit einem grossen Ueberschuss von Ammoniak in Berührung lässt, und obigen Versuch öfters wiederholt, so findet man, dass die Quantität des in Lösung befindlichen Quecksilberoxyduls mit der Dauer der Einwirkung des Ammoniaks allmählig abnimmt, und zuletzt nicht eine Spur des ersteren mehr nachzuweisen ist.

Dass die Zersetzung des Quecksilberamidürs durch das Ammoniak, der Hauptsache nach, nicht gleichzeitig mit der, des in der Verbindung enthaltenen Quecksilberoxyduls vor sich geht, lässt sich daraus schliessen, dass letzteres sehr schnell durch Ammoniak in Metall und Oxyd zerlegt wird, während man auf obenerwähnte Weise aus jenen Verbindungen, selbst bei Anwendung sehr concentrirter Ammoniakflüssigkeit, längere Zeit Quecksilberoxydulsalz in Lösung erhält, dieselben also noch

$\left. \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{H} \\ \text{Hg}_2 \end{array} \right\}$  N. enthalten müssen.

Der Grund zu dieser Zersetzung liegt aller Wahrscheinlichkeit nach darin, dass das Quecksilberamidür, ebenso wie das Quecksilberoxydul, eine durch Ammoniak leichter zersetzbare Verbindung ist, als das Quecksilberamid. Behandelt man die obenerwähnten Quecksilberoxydulsalze von Hause aus längere Zeit mit einem grossen Ueberschuss von Ammoniak, so durchlaufen sie alle dieselben Zersetzungsphasen, und zuletzt erhält man diejenige Verbindung, welche bei ihrem Behandeln mit verdünntem Ammoniak als Endprodukt resultirt; nur ist

natürlicherweise hierzu eine bedeutend kürzere Zeit nothwendig, da alle zur schnelleren Zersetzung nöthigen Momente von vorn herein vorhanden sind.

---

## Die Einwirkung des Ammoniaks auf salpetersaures Quecksilberoxydul.

---

Um die hierbei auftretenden Zersetzungsprodukte etwas genauer untersuchen zu können, wandte ich beide auf einander wirkende Körper (das  $H_3N$  und das  $Hg_2O, NO^5$ ) in sehr verdünnter Lösung an. Ich löste zu dem Zweck 1 Th. des Salzes in 300 Th. destillirten Wassers, und fügte zu der Flüssigkeit so viel Salpetersäure hinzu, als eben nöthig war, die Ausscheidung des basischen Salzes zu verhindern. Das Ammoniak von 0,96 spec. Gewicht verdünnte ich ebenfalls mit 300 Th. Wasser. Hierauf setzte ich einen geringen Theil dieser Aetzammoniakflüssigkeit unter starkem Rühren der salpetersauren Quecksilberoxydullösung zur letzteren hinzu, und entfernte den hierdurch entstandenen schwarzen Niederschlag sogleich von der über ihm stehenden Flüssigkeit. Aus dieser stellte ich dann durch partielle Fällung noch 4 Niederschläge dar, von denen die 2 ersten schwarz, der 3. grau, und der 4. ganz weiss waren. Die Quantität des ersten Niederschlages war im Verhältniss zu den anderen eine sehr geringe. Es kam mir dabei hauptsächlich darauf an, denselben möglichst schnell von der Flüssigkeit zu entfernen, um ihre zersetzende Einwirkung zu verhindern, und auf diese Weise, so zu sagen, die Produkte der ersten momentanen Einwirkung des Ammoniaks auf das salpetersaure Quecksilberoxydul untersuchen zu können. Alle 5 Niederschläge wusch ich mit einer

möglichst geringen Menge destillirten kalten Wassers aus, und trocknete sie bei gewöhnlicher Temperatur zwischen Fließpapier.

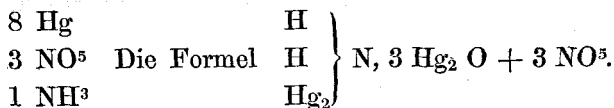
Die Analyse derselben führte ich auf folgende Weise aus.

Das Quecksilber bestimmte ich metallisch durch Erhitzen der Verbindung in einer Glasröhre mit Natronkalk, das Ammoniak trieb ich durch Schwefelkalium aus, leitete es in Salzsäure und bestimmte es als  $PtCl_2, NH_4 Cl$ ; die Salpetersäure bestimmte ich dadurch, dass ich die zu untersuchende Verbindung mit auf nassem Wege frisch bereitetem Schwefelbarium auskochte, den Ueberschuss des letzteren durch Einleiten von gewaschenem Kohlensäuregas zersetzte, die Flüssigkeit zur Entfernung der Kohlensäure aufkochte, dann filtrirte, und darauf den in Lösung befindlichen salpetersauren Baryt mit Schwefelsäure ausfällte. Aus der Menge des in dem Niederschlage enthaltenen Baryts berechnete ich dann die der Salpetersäure.

Die Resultate waren folgende:

**Niederschlag I.**

79,70 Quecksilber, 16,10 Salpetersäure und 1,51 Ammoniak.



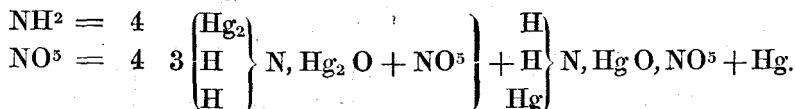
Für 100 Theile

	berechnet.	gefunden.		
Hg = 800	Hg = 79,84	= 79,70	= 79,94	= 79,69
NO <sup>5</sup> = 162	NO <sup>5</sup> = 16,16	= 16,10	= 16,20	= 16,18
O = 24	NH <sup>2</sup> = 1,59	= 1,60	= 1,62	= 1,64
NH <sup>2</sup> = 16	O = 2,39			
1002	99,98	97,40	97,76	97,51

**Niederschlag II.**

83,80 Quecksilber, NJ 9,98 Salpetersäure und 4,42 Ammoniak.

Hg = 15 Muthmassliche Formel =



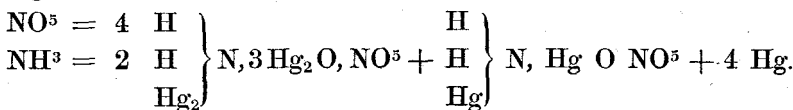
Für 100 Theile

	berechnet.		gefunden.	
Hg = 1500	Hg = 82,78	= 83,80	= 83,40	= 82,90
NH <sup>2</sup> = 64	NH <sup>2</sup> = 3,53	= 4,42	= 3,97	= 4,10
O = 32	O = 1,76	=		
NO <sup>5</sup> = 216	NO <sup>5</sup> = 11,92	= 9,98	= 10,02	= 10,00
<hr/> 1812	99,99	98,20	97,39	97,00

**Niederschlag III.**

82,80 Quecksilber, 13,20 Salpetersäure und 2,30 Ammoniak.

Hg = 14 Muthmassliche Formel



Für 100 Theile

	berechnet.		gefunden.	
Hg = 1400	Hg = 83,33	= 82,80	= 83,60	= 82,90
NO <sup>5</sup> = 216	NO <sup>5</sup> = 12,85	= 13,20	= 13,00	= 13,12
O = 32	O = 1,90			
NH <sup>2</sup> = 32	NH <sup>2</sup> = 1,90	= 2,30	= 2,08	= 2,16
<hr/> 1680	99,98	98,30	98,68	98,18

**Niederschlag IV.**

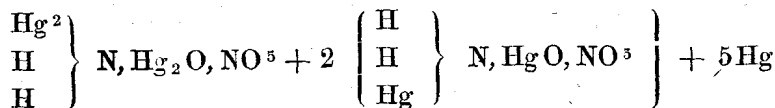
84,40 Quecksilber, 12,08 Salpetersäure und 2,60 Ammoniak

$$\text{Hg} = 12$$

$$\text{NO}^5 = 3$$

$$\text{NH}^2 = 2$$

Muthmassliche Formel.



$$\text{Hg} = 1200$$

$$\text{NO}^5 = 162$$

$$\text{O} = 24$$

$$\text{MH}^2 = 32$$

---


$$1418$$

für 100 Th.

berechnet.

gefunden.

$$\text{Hg} = 83,62 = 84,40 \quad 84,50 \quad 84,49$$

$$\text{NO}^5 = 11,42 = 12,08 \quad 11,98 \quad 12,00$$

$$\text{O} = 1,69 =$$

$$\text{NH}^2 = 2,25 = 2,60 \quad 2,46 \quad 2,67$$

---


$$99,98 \quad 99,08 \quad 98,94 \quad 99,16$$

**Niederschlag V.**

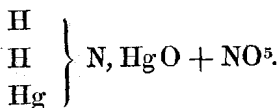
71,88 Quecksilber, 19,50 Salpetersäure und 5,78 Ammoniak.

$$\text{Hg} = 2$$

$$\text{NO}^5 = 1$$

$$\text{NH}^2 = 1$$

Die Formel ist.



$$\text{Hg} = 200$$

$$\text{NO}^5 = 54$$

$$\text{O} = 8$$

$$\text{NH}^2 = 16$$

---


$$278$$

für 100 Th.

berechnet.

gefunden.

$$\text{Hg} = 71,94 = 71,88 \quad 71,96 \quad 71,89$$

$$\text{NO}^5 = 19,42 = 19,50 \quad 19,46 \quad 19,38$$

$$\text{O} = 2,87 =$$

$$\text{NH}^2 = 5,75 = 5,78 \quad 5,69 \quad 5,70$$

---


$$99,98 \quad 97,16 \quad 97,11 \quad 96,97$$

Aus obigen Resultaten ersieht man sogleich, dass nur die Analysen des 1. und 5. Niederschlages mit der Berechnung übereinstimmen, während sie bei den übrigen um ein Bedeutendes abweichen. Es lässt sich daher mit Bestimmtheit nur für diese beiden eine Formel aufstellen, die der anderen (der 2. 3. und 4.) Niederschläge ist schwankend, und dient im Grunde nur als Bestätigung der weiter unten über die stufenweise Einwirkung des Ammoniaks ausgesprochenen Meinung. Ich habe deshalb auch bei den Formeln des 2. 3. und 4. Niederschlages das Wort „muthmasslich“ hinzugefügt.

Auch beim salpetersauren Quecksilberoxydul zeigten sich dieselben Erscheinungen wie beim Quecksilberchlorür und phosphorsaurem Quecksilberoxydul. Der erste Niederschlag löst sich in verdünnter Essigsäure vollkommen auf, enthält also kein metallisches Quecksilber. In dem 2. war dieses bereits vorhanden.

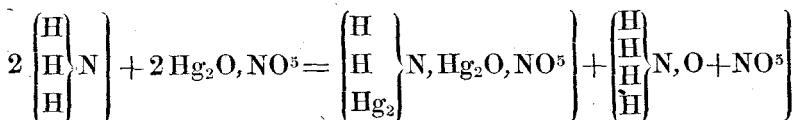
Als ich den ersten Niederschlag mit einer zur vollständigen Zersetzung bei weitem nicht hinreichenden Menge verdünnten Ammoniaks behandelte, bemerkte ich, dass nach einiger Zeit Quecksilber in Lösung gegangen war, und die vorher in Essigsäure vollkommen lösliche Verbindung einen Rückstand von metallischem Quecksilber hinterliess. Nachdem ich das Ammoniak längere Zeit hatte einwirken lassen, setzte ich eine neue Quantität desselben zu. Die Anfangs schwarze Farbe der Verbindung wurde bedeutend heller, und nachdem die Einwirkung einige Tage gedauert hatte, war sie ganz ins Hellgraue übergegangen. Die Menge des in dem Niederschlage enthaltenen Quecksilbers hatte sich hierbei Anfangs vermindert, dann vergrössert, und zuletzt wieder abwechselnd vermindert und vergrössert.

Beim Behandeln des ersten Niederschlages mit einem grossen Ueberschuss von concentrirtem Ammoniak zeigten sich

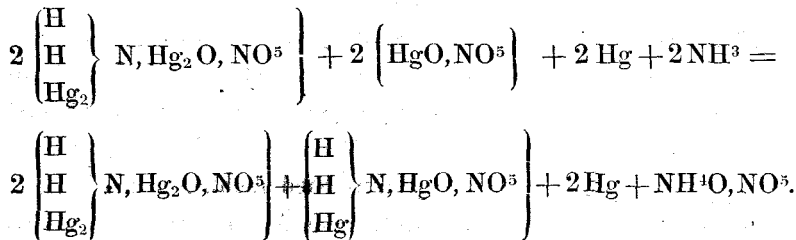
dieselben Erscheinungen, nur folgten sie aus den obem beim  $\text{PO}^5 \text{Hg}_2 \text{O}$  und  $\text{Hg}_2 \text{Cl}$  erwähnten Gründen sehr schnell aufeinander, so dass ich die einzelnen Zersetzungsprodukte nicht genau beobachten konnte.

Ohne Zweifel besteht, wie die Zusammensetzung des ersten Niederschlages zeigt, auch hier die momentane Einwirkung des Ammoniaks darin, dass es mit dem salpetersauren Quecksilberoxydul

die Verbindung  $\left. \begin{array}{c} \text{H} \\ \text{H} \\ \text{Hg}_2 \end{array} \right\} \text{N, Hg}_2\text{O} + \text{NO}^5$  bildet.

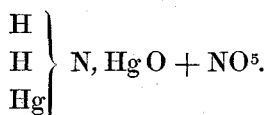


Bereits im zweiten Niederschlage beginnt das in Lösung befindliche salpetersaure Ammoniak seine zersetzende Einwirkung auf das in der Verbindung enthaltene salpetersaure Quecksilberoxydul auszuüben, und mithin die Zersetzung desselben in metallisches Quecksilber- und Oxydsalz einzuleiten, welches letztere dann mit dem salpetersauren Ammoniak ein lösliches, dem Alembrothsalz analog zusammengesetztes Doppelsalz bildet. Fügt man dann noch Ammoniak hinzu, so wird das salpetersaure Quecksilberoxyd durch ersteres ebenso wie alle übrigen Quecksilberoxydsalze zersetzt, und die nun entstehende Verbindung ist, je nach der Dauer der Einwirkung des Ammoniaks, ein wechselndes Gemenge beider Verbindungen.



In dieser Weise geht die Zersetzung so lange vor sich, als noch Oxydulsalz vorhanden ist. Mit der Zunahme des Ammoniaks und der Vermehrung der Quecksilberoxydverbindung wird die schwarze Farbe der Niederschläge immer heller.

Abgesehen von der Zersetzung, welche die zuerst entstehende Verbindung bei längerer Berührung mit dem salpetersauren Ammoniak erleidet, wird, wenn in der Lösung Quecksilberoxyd neben Quecksilberoxydulsalz enthalten ist, dieselbe Verbindung direkt gefällt. Anfangs, wo fast nur salpetersaures Quecksilberoxydul vorhanden ist, überwiegt natürlich die aus demselben entstehende Verbindung bei Weitem diejenige, welche sich aus Quecksilberoxydsalz bildet. Mit der Zunahme des letzteren in der Lösung vermehrt sich auch die aus demselben entstehende Amidverbindung, und wenn die Lösung schliesslich nur salpetersaures Quecksilberoxyd enthält, gewinnt man, wie es auch der Versuch gezeigt hat, einen ganz weissen Niederschlag von der Zusammensetzung



Behandelt man eine Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul sogleich mit einem Ueberschuss von concentrirtem Ammoniak, so erhält man einen weissgrauen Niederschlag, welcher metallisches Quecksilber neben der zuletzt erhaltenen weissen

Verbindung enthält, also  $\left. \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{H} \\ \text{Hg} \end{array} \right\} \text{N, Hg O, NO}^5 + \text{Hg}$  ist.

Fasst man alle erwähnten bei der Einwirkung des Ammoniaks auf Quecksilberoxyd- und Oxydulsalze wahrnehmbaren Erscheinungen zusammen, so beruht also der Unterschied der Einwirkung hauptsächlich im Folgenden.

Anfangs bilden beide Salze mit dem Ammoniak von einander verschiedene selbstständige Verbindungen. Die aus dem

Quecksilberoxydulsalz entstehende erleidet aber bald, in Folge der leichten Zersetzbarkeit des in ihr enthaltenen Quecksilberoxyduls und Quecksilberamidürs, eine Zerlegung des ersteren in metallisches Hg und Quecksilberoxydsalz, und des letzteren in metallisches Hg und Quecksilberamid. Alsdann beginnt die Einwirkung des Ammoniaks in analoger Weise, als wenn von Hause aus ein Quecksilberoxydsalz vorhanden gewesen wäre.

Nachdem ich im Vorhergehenden die Einwirkung des Ammoniaks auf Quecksilberoxydulsalze im Allgemeinen betrachtet habe, will ich das Hahnemannsche Salz, welches mir, als pharmaceutisches Präparat zum Ausgangspunkt meiner Arbeit gedient hat, etwas genauer erörtern.

Die von den verschiedenen Pharmacopoen zur Darstellung desselben gegebenen Vorschriften bestehen wesentlich im Folgenden.

Zu einer verdünnten, möglichst neutralen salpetersauren Quecksilberoxydullösung soll eine ebenfalls verdünnte Ammoniakflüssigkeit unter starkem Rühren der ersteren, so lange zugesetzt werden, als noch ein rein schwarzer Niederschlag entsteht. Diesen soll man erst abstehen lassen, die über ihm stehende Flüssigkeit abgiessen, ihn 2—3mal mit kaltem Wasser auswaschen, zwischen Fliesspapier bei gewöhnlicher Temperatur trocknen, und ihn dann gegen Licht und Wärme geschützt aufbewahren. Die so erhaltene Verbindung solle dann die Zu-

Zusammensetzung  $\left. \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{H} \\ \text{Hg}_2 \end{array} \right\} \text{N, Hg}_2\text{O, NO}^3 \text{ oder } \text{NH}^4\text{O, NO}^3 + 2\text{Hg}_2\text{O}$

besitzen, und sich in verdünnter Essigsäure vollkommen lösen.

Ich habe das Hahnemannsche Salz nach verschiedenen Pharmacopoen, unter genauer Beobachtung aller genannten Vorsichtsmassregeln, dargestellt, aber weder die ihm zugeschriebene Eigenschaft, noch seine obenerwähnte Zusammensetzung,

als bestätigt gefunden. Die Zeit, welche man zum Fällen, wie auch zum Abstehenlassen des Niederschlages nöthig hat, genügt vollkommen, damit dass in Lösung befindliche Ammoniaksalz eine theilweise Zersetzung des Niederschlages einleiten könne.

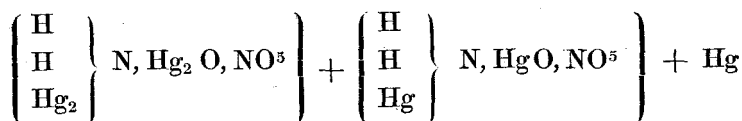
Das nach verschiedenen Vorschriften dargestellte Salz löst sich niemals vollständig in verdünnter Essigsäure, sondern hinterlässt stets einen Rückstand von metallischem Quecksilber. Schon dieses deutet darauf hin, dass man jenes Präparat weder

als  $\left. \begin{matrix} \text{H} \\ \text{H} \\ \text{Hg}_2 \end{matrix} \right\} \text{N, Hg}_2\text{O, NO}^5$ , noch als  $\text{NH}^+\text{O, NO}^5 + 2\text{Hg}_2\text{O}$  betrachten kann.

Die Analysen des nach mehreren Pharmacopöen bereiteten Salzes gaben folgende fast ganz übereinstimmende Resultate.

	I.		II.		III.
Hg	= 88,50	=	88,40	=	88,52
NO <sup>5</sup>	= 7,90	=	7,94	=	7,89
NH <sup>2</sup>	= 2,35	=	2,30	=	2,32
Hg	= 12	=	1200		
NO <sup>5</sup>	= 2	=	108		
NH <sup>2</sup>	= 2	=	32		
2O	=	=	16		
	<hr/>		1256	für 100 Th.	
	berechnet.			gefunden.	
Hg	= 88,49	=	88,50	88,40	88,52
NO <sup>5</sup>	= 7,96	=	7,90	7,94	7,89
NH <sup>2</sup>	= 2,35	=	2,35	2,30	2,32
O	= 1,17				
	<hr/>		<hr/>	<hr/>	<hr/>
	99,97		98,75	98,64	98,73

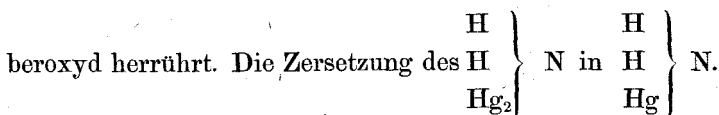
Aus dem Verhältniss dieser Zahlen lässt sich für das Hahnemannsche Salz die Formel



Wittstein sprach sich schon bestimmt dafür aus, dass das Hahnemannsche Salz ein Gemenge von Quecksilberamidür mit Quecksilberamid und metallischem Quecksilber sein müsse.

In der von Wittstein über den Vorgang bei der Einwirkung des Ammoniaks auf salpetersaures Quecksilberoxydul ausgesprochenen Ansicht, möchte ich nur einen Punkt, als mit meinen eigenen Bemerkungen nicht übereinstimmend, berühren. Er behauptet nämlich, dass die im Anfange wahrnehmbare Ausscheidung von metallischem Quecksilber von der Zersetzung des Quecksilberamidürs herrühre.

Nach meinem unter der Ueberschrift: „Die Einwirkung des Ammoniaks auf Quecksilberchlorür und phosphorsaures Quecksilberoxydul“ mitgetheilten Versuchen, glaube ich dieses verneinen zu müssen, und dagegen die Behauptung aufstellen zu können, dass dieses im Anfange nur von der Zersetzung des Quecksilberoxyduls in metallisches Quecksilber und Quecksil-



und metalisches Hg geschieht in der That, beginnt aber erst nach längerer Zeit bei bedeutendem Ueberschusse von Ammoniak.

Aus dem Ganzen lässt sich mit grosser Wahrscheinlichkeit schliessen, dass die von Kane aufgestellte Ansicht über die Zusammensetzung des Hahnemannschen Präparats der von Mitscherlich aufgestellten gegenüber, die richtigere ist. Denn 1) müsste, wenn dieses Präparat aus Quecksilberoxydul und salpetersaurem Ammoniak bestände, beim Behandeln mit

Kali der ganze Gehalt an Ammonium des salpetersauren Salzes als Ammoniak ausgetrieben werden, und nur Quecksilberoxydul zurückbleiben, was aber nicht geschieht, sondern die Hälfte der in dem Präparate vorkommenden Stickstoffverbindung entweicht dabei, während die andere Hälfte hartnäckig dem Reste desselben anhängt. Wenn man aber diese Verbindung mit Schwefelkalium kocht, so entweicht sehr leicht der ganze Gehalt der Stickstoffverbindung mit dem Wasserstoff als Ammoniak, was ohne Zweifel beweist, dass dieses letztere, oder das Amid, nicht an Salpetersäure, sondern an Quecksilber gebunden war, da der Schwefel des Schwefelkaliums an das Quecksilber tritt.

2) Das Verhalten dieses Präparates zeigt eine unverkennbare Analogie mit dem, unzweifelhaft für eine Amidverbindung erkannten Quecksilberchloridamide (Merc. praec. albus), da jenes sich gegen Kali und Schwefelkalium ganz wie dieses verhält, zudem noch mit Wasser behandelt an letzteres ein Ammoniaksalz abgibt, was ebenfalls beim Merc. praec. albus der Fall ist.

3) Die Verbindung, welche durch Fällen einer Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyde mit Ammoniak erhalten

wird,  $\left. \begin{matrix} \text{H} \\ \text{H} \\ \text{Hg} \end{matrix} \right\} \text{N} + \text{HgO}, \text{NO}^5$  ist ohne Zweifel eine Amidverbin-

dung und dem Merc. praec. alb. analog zusammengesetzt. Man sieht nicht ein, warum die Quecksilberoxydulsalze sich anders verhalten sollten, als die des Quecksilberoxydes, um so mehr, da die, durch die Einwirkung des Ammoniaks auf Quecksilberchlorür gewonnene schwarzgraue Verbindung ebenfalls eine Amidverbindung, wenn gleich nicht rein von metallischem Quecksilber und von Merc. praec. alb. ist.

4) Wird das Hahnemannsche Präparat vorsichtig mit

Salzsäure oder besser längere Zeit mit Chlorkalium behandelt, so erhält man durch Doppelzersetzung das Amid des Quecksilberchlorürs, während im anderen Falle alles Ammoniak in Lösung gehen müsste.

Es folgt ferner aus dieser Zusammenstellung, wie auch aus der Analyse, dass das gewöhnliche Präparat der Pharmaceuten keineswegs eine Verbindung von constanter Zusammensetzung ist, sondern, dass es neben dem Ideal, der constanten

Verbindung  $\left. \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{H} \\ \text{Hg}_2 \end{array} \right\} \text{N} + \text{Hg}_2\text{O}, \text{NO}^5$  als Gemengtheil metalli-

sches Quecksilber und  $\left( \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{H} \\ \text{Hg} \end{array} \right) \text{N} + \text{HgO}, \text{NO}^5$  in verschiedenen

Verhältnissen enthält.

Wenn man ein möglichst reines Präparat erhalten will, so muss man weniger die schwarze Farbe des Niederschlags in Betracht ziehen, als den Zusatz des Ammoniaks nicht so lange fortsetzen, bis sich eine zarte Quecksilberhaut auf der Flüssigkeit zeigt. Diese Haut erscheint viel früher, bevor noch das Präparat eine graue Farbe anzunehmen anfängt, so dass man dann ohne Verzug die Flüssigkeit von dem Niederschlage abgiesen, und diesen nach dem Sammeln auf dem Filter wenig auswaschen muss. Ein solches Präparat, welches die Formel

$\left. \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{H} \\ \text{Hg}_2 \end{array} \right\} \text{N} + \text{Hg}_2\text{O}, \text{NO}^5$  besitzt, löst sich in Essigsäure vollkom-

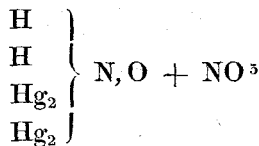
men zu einer farblosen Lösung, ohne einen grauen Rückstand von Quecksilber auf, und das daraus kristallisirende essigsäure Quecksilberoxydul ist schneeweiss, nicht in's Graue spielend. Wird diese Lösung mit  $\text{ClH}$  versetzt, so fällt alles Quecksilber als  $\text{Hg}_2\text{Cl}$  heraus, und die darüberstehende Flüssigkeit reagirt

nicht auf Quecksilber. Das gewöhnliche Präparat der Officinen löst sich zwar auch scheinbar in Essigsäure, aber das daraus kristallisirende Salz ist grau, man bemerkt auch metallisches Quecksilber. Die Lösung mit Salzsäure gefällt, giebt mit Schwefelwasserstoff einen weissen Niederschlag, die Verbindung  $\text{HgS} + \text{Hg O}$ ,  $\bar{A}$  von Palm.

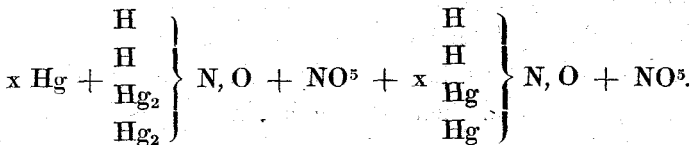
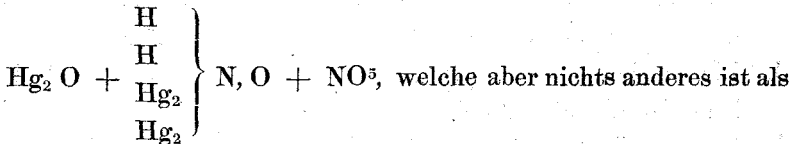
Was die Zusammensetzung der idealen Verbindung anlangt, so ist sie mit Kane durch folgende Formel ausgedrückt:  $\text{Hg}_2 \text{H}_2 \text{N} + \text{Hg}_2 \text{O}$ ,  $\text{NO}^5$  oder  $\text{Hg}_2 \text{H}_2 \text{N} + 2 \text{Hg}_2 \text{O}$ ,  $\text{NO}^5$ .

Nach dem gegenwärtigen Zustande der Wissenschaft müssen diese Verbindungen als salpetersaure Ammoniumoxydsalze betrachtet werden, in welchen der Wasserstoff theilweise durch Quecksilber ersetzt ist, und zwar so, dass ein Aeq. Wasserstoff durch 2 Hg vertreten wird, ebenso wie es in den beiden Sauerstoffverbindungen dieses Metalls, in dem Oxydul und Oxyd vertreten durch 2 oder 1 Aeq. für 1 Aeq. Wasserstoff auftritt.

Die Formel für das Ideale wäre demnach folgende.



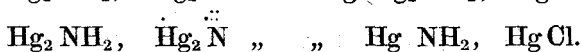
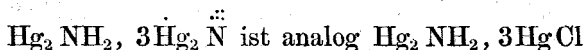
für die andere wahrscheinlich nicht existirende Verbindung



Was die von mir, unter  $\bar{M}^2$  I. analysirte Verbindung anlangt, so steht sie zu dem Hahnemannschen Praeparate in

demselben Verhältnisse, wie der durch sehr wenig Ammoniak in Quecksilberchloridlösung sich bildende Niederschlag zu dem Merc. praec. albus.

Dieses macht die Analogie der Wirkungsweise des Ammoniaks auf Quecksilberoxyd- und oxydulsalze noch ersichtlicher, und die Amidnatur derselben unzweifelhaft; denn



Alle obenerwähnten Gründe, welche als Beweis dafür dienen, dass die durch Einwirkung des Ammoniaks auf salpetersaures Quecksilberoxydul erhaltenen Niederschläge zu den Amidverbindungen gehören, finden selbstverständlich volle Gültigkeit auch auf alle übrigen Quecksilberoxydulsalze.

Meiner, in diesen Zeilen mitgetheilten, Arbeit, lag nicht die Absicht zu Grunde, etwas Neues liefern zu wollen, sondern vielmehr das Bestreben, eine häufig angeregte, noch schwebende Frage zu lösen. Ich glaube berechtigt zu sein, dieselbe entschieden zu Gunsten der Amidtheorie beantworten zu können.

---

---

## Theses.

---

1.  $\text{AsS}_5$  existirt nicht.
2. Die qualitative und quantitative Trennung des Quecksilbers, als Schwefelquecksilber, von den übrigen Schwefelmetallen der 5. Gruppe, durch Salpetersäure, ist unrichtig.
3. Die einzige genaue quantitative Bestimmung des Quecksilbers, ist die als Metall.
4. Gleiche Eigenschaften zweier Verbindungen berechtigen zu dem Schluss auf analoge Zusammensetzung.
5. Die Formel  $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}$  für den Äthyläther steht mit vielen Gesetzen der organischen Chemie im Widerspruch.
6. Der Mannit kann als 3basischer Alkohol betrachtet werden.

