3. Den schon bekannten Fehlerquellen des Reagenses von Trommsdorff reiht sich nun eine weitere an, welche durch die Anwesenheit von Jodaten im Wasser bedingt wird. Aus den weiteren Prüfungen über den Nachweis der salpetrigen Säure schliessen wir, dass die Reaktionen von L. Ilosvay v. Ilosva und von Riegler die zuverlässigsten und empfindlichsten sind.

Buenos-Aires (Argentinien).

Zur Kenntnis des Amidierungsvorganges bei Mercurosalzen.

Von

F. Feigl und **A. Sucharipa.**

Aus dem II. Chem. Univ.-Institut, Wien.

Die Umsetzung von Mercurosalzen mit Ammoniak, die zu schwarz gefärbten Produkten führt, gehört wegen ihrer Empfindlichkeit zu den analytisch auswertbaren Reaktionen und wird insbesondere im systematischen qualitativen Analysengange häufig zur Identifizierung von Mercurochlorid benutzt, dessen Name «Kalomel» ja auf diese Farbreaktion hinweist. Die meisten Lehrbücher der anorganischen und analytischen Chemie [1]) nehmen hierfür die gleichzeitige Bildung von elementarem, feinverteiltem Quecksilber und Mercuriamidochlorid an, was sich durch folgende Reaktionsgleichung ausdrücken lässt:

$$Hg_2Cl_2 + 2NH_3 \longrightarrow NH_4Cl + Hg{<}^{NH_2}_{Cl} + Hg \quad \ldots\ldots \quad I)$$

Wenn sich nun auch die Bildung von Hg durch Amalgamierungsversuche nachweisen lässt (zuletzt nachgewiesen von T. G. F. Druce [2]), so kann dies noch nicht als ein strikter Beweis für die Richtigkeit der vorstehenden, dem Anscheine nach auch nicht allgemein angenommenen [3]) Reaktionsgleichung angesehen werden, die bemerkenswerter

---

[1]) Fr. Ephraim, Anorg. Chem. S. 192 (1923); K. A. Hofmann, Lehrb. d. anorg. Chem. S. 522 (1922); A. F. Holleman, Lehrb. d. anorg. Chem. S. 359 (1900); A. Knoevenagel, Prakt. d. anorg. Chem. S. 318 (1912); F. P. Treadwell, Lehrb. d. anal. Chem. I, S. 183 (1923); R. Fresenius, Anleitg. zur qual. Analyse, 17. Aufl. S. 252 (1919).

[2]) Chem. News **126**, 225 (1923).

[3]) L. L. de Koninck-C. Meineke (Lehrb. der qualit. und quant. Analyse, II, S. 76) lassen zwar auch die oben angeführte Reaktionsgleichung I gelten, geben jedoch an, dass ein aus Hg_2Cl_2 und NH_3 erhaltenes Produkt bei Behandlung mit HNO_3 Mercuronitrat und einen Rückstand von Hg_2Cl_2 liefert und schliessen daher auf das Vorliegen von Mercuroamidochlorid; diese Verbindung nimmt auch W. Böttger an [Qualit. Analyse S. 214 (1925)].

Weise einen gleichzeitigen Amidierungs- und Zerfallsprozess ausdrückt; löst man Gleichung I in 2 Teilreaktionen auf, gemäß:

$$Hg_2Cl_2 = HgCl_2 + Hg \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \text{II)}$$

$$HgCl_2 + 2NH_3 = Hg\!<\!\begin{matrix}NH_2\\Cl\end{matrix} + NH_4Cl \quad \ldots\ldots \text{III)}$$

so besteht wohl III zu Recht, während wir für II nach der Beständigkeit von Hg_2Cl_2 in Wasser keinen Anhaltspunkt besitzen. Gegen I spricht auch der Umstand, dass sowohl frisch gefälltes metallisches Hg als auch eine innige Mischung von äquimolekularen Mengen $HgNH_2Cl$ und elementarem Hg grau gefärbt ist und nicht tiefschwarz, wie das frisch dargestellte Amidierungsprodukt, das erst bei längerem Stehen eine deutliche Farbaufhellung nach Grau erfährt.

Da bisher die Umsetzungsgleichung I für den Amidierungsvorgang bei Mercurosalzen lediglich auf Grund des Nachweises von elementarem Quecksilber aufgestellt wurde, andere qualitative und quantitative Versuche zum Beweise derselben aber fehlen, so haben wir solche durchgeführt und glauben aus ihren Ergebnissen schliessen zu dürfen, dass Hg_2Cl_2 (und andere Mercurosalze) mit NH_3 zunächst Mercuroamidoverbindungen liefern, die ihrerseits erst und zeitlich messbar in Mercuriamidoverbindungen und elementares Quecksilber zerfallen; da dieser Zerfall niemals quantitativ ist und umgekehrt auch metallisches Quecksilber auf Mercuriamidoverbindungen unter Bildung von Mercuroverbindungen einwirkt, muss die Reaktionsgleichung I abgelehnt werden. An ihrer Stelle dürfte nachstehendes Reaktionsschema den Beobachtungen bei der Amidierung von Kalomel Rechnung tragen:

$$Hg_2Cl_2 + 2NH_3 \longrightarrow \begin{matrix}Hg{-}HN_2\\|\\Hg{-}Cl\end{matrix} + NH_4Cl \quad \ldots\ldots 1)$$

$$\begin{matrix}Hg{-}NH_2\\|\\Hg{-}Cl\end{matrix} \rightleftarrows Hg\!<\!\begin{matrix}NH_2\\Cl\end{matrix} + Hg \quad \ldots\ldots\ldots 2)$$

Wir haben demnach im Amidierungsprodukt des Kalomels ein Gemenge von Mercuro- und Mercuriamidochlorid neben elementarem Quecksilber anzunehmen.

Beschreibung der Versuche.

Es wurden je 0,6 *g* Hg_2Cl_2 (pro anal.) mit überschüssigem NH_3 unter kräftigem Umschütteln amidiert und hierauf mit einem Überschuss an Mineralsäure (HCl, H_2SO_4, HNO_3) versetzt. In Parallelversuchen wurde das saure Gemisch teils sofort, teils nach $^1/_2$stündigem Stehen

filtriert und die erhaltene Lösung auf Quecksilber (mit H_2S) und auf $Hg_2^{\cdot\cdot}$ (mit KOH) geprüft. Wäre eine Umsetzung nach:

$$Hg_2Cl_2 + 2\,NH_3 \longrightarrow Hg\!<\!\begin{matrix}NH_2\\Cl\end{matrix} + Hg + NH_4Cl$$

erfolgt, so müsste Quecksilber in der Mercuriform, niemals aber Mercuroquecksilber nachweisbar sein. Es zeigte sich jedoch, dass nach der Amidierung die Mercuroform erhalten bleibt, wie aus der nachstehenden Tabelle I hervorgeht.

Tabelle I.

I	$\begin{matrix}Hg-NH_2\\ \vert\\ Hg-Cl\end{matrix} + 2HCl$	a) nach sofort. Filtr. i. Filtrat	$\begin{matrix}Hg-NH_2\\ \vert\\ Hg-Cl\end{matrix} + 2HCl =$
		(kein Hg)	$NH_4Cl + \begin{matrix}Hg-Cl\\ \vert\\ Hg \quad Cl\end{matrix}$
		b) nach 0,5 Stunden i. Filtrat	$\begin{matrix}Hg-NH_2\\ \vert\\ Hg-Cl\end{matrix} + 2HCl =$
		(kein Hg)	$NH_4Cl + \begin{matrix}Hg-Cl\\ \vert\\ Hg-Cl\end{matrix}$
II	$\begin{matrix}Hg-NH_2\\ \vert\\ Hg-Cl\end{matrix} + 2HNO_3$	a) nach sofort. Filtr. i. Filtrat	$\begin{matrix}Hg-NH_2\\ \vert\\ Hg-Cl\end{matrix} + 2HNO_3 =$
		(kein Hg)	$NH_4NO_3 + \begin{matrix}Hg-NO_3\\ \vert\\ Hg-Cl\end{matrix}$
		b) nach 0,5 Stunden i. Filtrat	$\begin{matrix}Hg-NO_3\\ \vert\\ Hg-Cl\end{matrix} \rightarrow Hg-Cl$
		(viel Hg)	$+ HgNO_3$ (in Lösung)
III	$\begin{matrix}Hg-NH_2\\ \vert\\ Hg-Cl\end{matrix} + 2H_2SO_4$	a) nach sofort. Filtr. i. Filtrat	$\begin{matrix}Hg-Cl\\ \vert\\ Hg-NH_2\\ Hg-NH_2\\ \vert\\ Hg-Cl\end{matrix} + 2H_2SO_4 =$
		(kein Hg)	$2(NH_4)_2SO_4 + \begin{matrix}Hg-Cl\\ \vert\\ Hg\\ Hg\\ \vert\\ Hg-Cl\end{matrix}\!>\!SO_4$
		b) nach 0,5 Stunden i. Filtrat	$\begin{matrix}Hg-Cl\\ \vert\\ Hg\\ Hg\\ \vert\\ Hg-Cl\end{matrix}\!>\!SO_4 \rightarrow Hg_2Cl_2$
		(viel Hg)	$+ Hg_2SO_4$ (in Lösung)

Aus diesen Beobachtungen lässt sich schliessen, dass zunächst gemäß: $Hg_2Cl_2 + 2\,NH_3 = \begin{matrix} Hg-NH_2 \\ | \\ Hg-Cl \end{matrix} + NH_4Cl$ Mercuroamidochlorid entsteht; aus diesem bildet sich bei Behandlung mit Säuren:

In Nr. I das unlösliche Kalomel (Hg_2Cl_2); daher kann bei a und b kein Quecksilber gefunden werden, in Nr. II und III allem Anschein nach zunächst unlösliche Mischsalze (kein Hg im Filtrat), die bei $^1/_2$stündigem Stehen in die Komponenten zerfallen, von denen das Sulfat und Nitrat löslich sind und daher mit KOH die Mercuroform erkennen lassen.

Da die bekannten Amalgamierungsversuche mit schwarzem Präzipitat unzweifelhaft die Anwesenheit von elementarem Quecksilber beweisen, aus obigen Versuchen jedoch die primäre Bildung von $\begin{matrix} Hg-NH_2 \\ | \\ Hg-Cl \end{matrix}$ hervorgeht, so erscheint es naheliegend, folgende Zerfallsgleichung anzunehmen:

$$\begin{matrix} Hg-NH_2 \\ | \\ Hg-Cl \end{matrix} \longrightarrow Hg\!<\!\begin{matrix} NH_2 \\ Cl \end{matrix} + Hg$$

Zur Überprüfung dieser Annahme wurde Kalomel amidiert, nach verschiedenen Zeiten mit HCl digeriert und filtriert; bei dieser Behandlung muss vorhandenes Mercuriamidochlorid $\left(Hg\!<\!\begin{matrix} NH_2 \\ Cl \end{matrix}\right)$ in wasserlösliches $HgCl_2$, Mercuroamidochlorid $\left(\begin{matrix} Hg-NH_2 \\ | \\ Hg-Cl \end{matrix}\right)$ in wasserunlösliches Hg_2Cl_2 übergeführt werden, während elementares Quecksilber unangegriffen bleibt. Durch Messung der Menge an gelöstem Quecksilber (von Mercuriamidochlorid stammend) lässt sich somit das Fortschreiten eines Zerfalles von Mercuroamidochlorid und damit die Richtigkeit obiger Zerfallsgleichung feststellen.

Verwendet wurden je $2\,g$ Hg_2Cl_2; nach der Amidierung wurde mit verdünnter HCl (1 : 1) digeriert. Mit «Zerfallsdauer» wurde die Zeit bezeichnet, die von der Darstellung des Amidokörpers bis zur Digestion mit HCl verstrichen war. Der Hg-Gehalt des sauren Filtrates wurde gravimetrisch als HgS ermittelt und in Prozenten des in $2\,g$ Hg_2Cl_2 enthaltenen Quecksilbers angegeben.

Die in Tabelle II eingetragenen Werte für das lösliche Quecksilber geben ein anschauliches Bild von der allmählich fortschreitenden

Zersetzung des Mercuroamidochlorids bei Zimmertemperatur, also unter jenen Bedingungen, die bei der analytischen Verwendung dieser Amidoreaktion herrschen.

Tabelle II.

(Zerfall bei Zimmertemperatur.)

Zerfallsdauer	*g* HgS		in % Hg	
3 Minuten	0,0718	0,0700	3,64	3,55
5 „	0,0805	0,0806	4,08	4,09
10 „	0,1200	0,1202	6,08	6,09
15 „	0,1302	0,1274	6,60	6,46
20 „	0,1542	0,1561	7,82	7,91
30 „	0,1578	0,1639	8,00	8,31
1 Stunde	0,1768	0,1863	8,98	9,43
4 Stunden	0,2669	0,2568	13,53	12,99
17 „	0,2760	0,2793	13,99	14,16
119 „	0,3920	0,3975	19,88	20,01
242 „	0,5137	0,5321	26,05	26,98
500 „	0,5893	0,6273	29,91	31,81
1484 „	0,8936	0,9321	45,31	47,22
2615 „	0,8533	0,9110	43,27	46,45
3120 „	0,8799	0,9359	44,62	47,46

Die in der chemischen Literatur enthaltene Angabe, wonach das «schwarze Präzipitat» ein Gemisch von metallischem Quecksilber und weissem «unschmelzbarem Präzipitat» ($HgNH_2Cl$) darstellt, ist daher unzutreffend, wie auch die nachstehende Versuchsreihe zeigt, bei welcher der Zerfall bei Wasserbadtemperatur erfolgt war (Tabelle III).

Je 2,0 *g* Hg_2Cl_2 wurden in Wasser suspendiert, mit konz. NH_3 amidiert und das Reaktionsprodukt verschieden lange Zeiten auf dem Wasserbad stehen gelassen; sodann wurde mit verdünnter HCl (1 : 1) angesäuert und im Filtrat das Quecksilber bestimmt.

Eine Gegenüberstellung der Versuchsergebnisse aus Tabelle II und III zeigt, dass die Zersetzung bei Zimmertemperatur viel weiter fortschreitet als bei Wasserbadtemperatur, wenngleich sie nicht die für den vollständigen Zerfall zu erwartenden 50 % Hg erreicht, sondern erst nach ca. 3000 Stunden dem Maximum von 47 % Hg zustrebt. Hingegen konnte bei Wasserbadtemperatur dem Maximum des Zerfalls (von 16 % gelösten Quecksilbers) schon nach 1 Stunde nahegekommen werden.

Tabelle III.

(Zerfall bei Wasserbadtemperatur.)

Zerfallsdauer	*g* HgS		in % Hg	
0,5 Stunden	0,2388	0,2303	12,1	11,7
1,0 „	0,2954	0,2964	15,0	15,0
1,5 „	0,3117	0,3020	15,8	15,3
2,0 „	0,3176	0,3122	16,1	15,8
2,5 „	0,3004	0,3006	15,2	15,2
3,0 „	0,3000	0,2954	15,2	15,0
3,5 „	0,2900	0,2960	14,7	15,0
4,0 „	0,3090	0,2910	15,7	14,8
6,5 „	0,3197	0,3009	16,2	15,3
8,5 „	0,3109	0,3183	15,8	16,1

Diese bemerkenswerte Verschiedenheit im Umfang des Zerfalls von Mercuroamidochlorid liess vermuten, dass eine Rückbildung dieser Verbindung aus ihren Zerfallsprodukten bei höherer Temperatur möglich sei, was auch die nachstehenden Versuche bestätigen.

Äquimolekulare Mengen von $NH_2—Hg—Cl$ wurden mit metallischem Quecksilber in der Reibschale innig verrieben, das Gemenge wurde in Wasser und Ammoniak suspendiert und auf dem Wasserbade erhitzt. Der Zusatz von Ammoniak ist notwendig, um eine Hydrolyse gemäß: $NH_2—Hg—Cl + H_2O = HgO + NH_4Cl$ hintanzuhalten. Nach dreistündigem Erhitzen wurde das Gemisch mit Salzsäure behandelt und dadurch das $NH_2—Hg—Cl$ zu $HgCl_2$ gelöst. Der Rückstand enthielt neben freiem Quecksilber grosse Mengen Kalomel, denn er wurde auf Zusatz von KOH oder NH_3 schwarz, und das alkalische (bezw. ammoniakalische) Filtrat enthielt beträchtliche Mengen Cl-Ion.

Um für diese Reduktion auch quantitative Belege zu erhalten, wurden äquimolekulare Mengen $NH_2—Hg—Cl$ und Quecksilber verrieben, d. h. es wurde einer eingewogenen Menge $NH_2—Hg—Cl$ so viel Quecksilber beigemengt, als in der Einwage enthalten ist. Das Gemisch wurde wie oben in Wasser und Ammoniak aufgenommen und einige Zeit auf dem Wasserbade erhitzt. Hierauf wurde mit Salzsäure digeriert und im salzsauren Filtrat das als $HgCl_2$ vorhandene Quecksilber als Sulfid bestimmt. Diese Versuche führten zu folgenden Ergebnissen (Tabelle IV):

Tabelle IV.

Versuchsdauer	Einwage	*g* HgS	in % Hg
2,5 Stunden	$NH_2 - Hg - Cl = 1{,}1443\ g$ $Hg = 0{,}9100\ g$	0,7916	75,0
3,0 „	$NH_2 - Hg - Cl = 1{,}1858\ g$ $Hg = 0{,}9430\ g$	0,7058	64,7

Es wurden somit 25 %, bezw. 35,3 % des in der Mercuriform eingewogenen Quecksilbers zur Mercuroform reduziert. Es war natürlich nicht zu erwarten, dass die Reduktion ebenso weit fortschreitet wie in den Versuchen in der Tabelle III, da eine vollständige Vermengung des Quecksilbers nur in einem starken Überschuss von $NH_2 - Hg - Cl$ möglich ist, und diese mechanische Mischung niemals so innig sein kann, als die durch chemischen Zerfall entstandene. Jedoch ist aus den Resultaten ohne weiteres zu ersehen, dass die Reduktion nach 3 Stunden um vieles weiter fortgeschritten war, als dies nach 2,5 Stunden der Fall war.

Das Mercuroamidochlorid verhält sich demnach durchaus wie andere Mercurosalze. Es zerfällt in die Mercuriverbindung und elementares Quecksilber und kann auch durch Behandlung des Mercuriamidochlorides mit metallischem Quecksilber bei erhöhter Temperatur gebildet werden.

Zur Bestimmung des Nickels als Nickeldioxyd.

Von

Ludwig Moser und **Wladimir Maxymowicz.**

Institut für analytische Chemie der Technischen Hochschule zu Wien.

Nach einer Mitteilung von W. Vaubel[1]) soll sich Nickel durch Abrauchen mit Salpetersäure und ungefähr $^1/_2$stündiges Erhitzen im Luftbad auf 280—330° in NiO_2 umwandeln lassen. Diese Angabe ist insofern auffallend, als es, nach allen bisherigen Erfahrungen, unter analytischen Versuchsbedingungen nicht möglich ist, zu einem einheitlichen höheren Oxyde des Nickels zu gelangen, und es war deshalb eine Nachprüfung wünschenswert.

[1]) Chem. Ztg. **46**, 978 (1922); vergl. diese Ztschrft. **65**, 65 (1924/25).