

Om Kvægsølvforiltesaltenes Forhold mod Ammoniak.

Af

C. Barfoed.

Endskjønt der foreligger flere værdifulde Undersøgelser af de sortegraa indtil sorte Bundfald, som Kvægsølvforiltesaltene give med Ammoniak, er Spørgsmaalet, om disse Bundfald ere eller indeholde Forbindelser, som slutte sig til Kvægsølvforilte, dog ikke ved dem blevet tilstrækkelig belyst. Man anser i Almindelighed nogle af dem for bestemte Forbindelser og tillægger dem derfor ogsaa Formler, som ere beregnede efter den hele Mængde Kvægsølv, som de indeholde, og man antager ligeledes i Almindelighed, at de andre, om hvilke man ved, at de ere Blandinger, som indeholde frit Kvægsølv og Forbindelser, som slutte sig til Tveiltet, dog ogsaa indeholde Forbindelser, som slutte sig til Foriltet. Men paa den anden Side har Lefort¹⁾ allerede for 40 Aar siden meddelt, at, saa langt hans Erfaring gaar, indeholde de alle frit Kvægsølv, eftersom de ligesom Kalibundfaldene amalgamere Guld; og idet han med Guibourt antog, at Kalibundfaldene kun vare Blandinger af frit Kvægsølv og Kvægsølv-tveilte²⁾, og endvidere mente, at der ikke var anden Forskjel imellem Ammoniakens og Kaliets Virkning paa Foriltesaltene

¹⁾ I et Tillæg til hans Afhandling om nogle Kvægsølvforiltesalte; Journal de pharmacie et de chimie, 1845, T. 8, pg. 5.

²⁾ At denne Antagelse er urigtig, har jeg vist i min Afhandling «Om Kvægsølvforiltesaltenes Natronbundfald»; det kgl. Danske Videnskabernes Selskabs Oversigter, 1883, S. 111.

end den, som finder Sted imellem dem ved Tveiltosaltenes (... que l'ammoniaque ne diffère de la potasse et de la soude que par l'action propre qu'elle exerce sur les bisels de mercure ...; d. anf. St., Side 17), har han fremsat den Anskuelse, at Kvægsølvforiltosaltenes Ammoniakbundfald kun ere Blandinger af frit Kvægsølv og de tilsvarende Tveiltosaltes Ammoniakbundfald, at f. Ex. Forchloridets Bundfald er en Blanding af Kvægsølv og «Hvidt Præcipitat» (Mercuriammoniumchlorid), medens det ellers efter Kane anses for en Forbindelse med den empiriske Formel Hg_2H_2NCl (Mercurioammoniumchlorid). Noget egentligt Bevis for, at de netop ere saadanne Blandinger, giver han dog ikke. Han støtter sig blot paa, at de, som anført, amalgamere Guld, og at de ved Udvaskning med Vand eller ved Behandling med mere Ammoniak forholde sig paa Maader, som svare til de antagne Tveiltforbindelsers større eller mindre Evne til at modstaa disse Opløsningsmidler. Det er derfor heller ikke til at undres over, at man ikke har skjænket hans Anskuelse videre Opmærksomhed¹⁾, men er vedbleven at anse Bundfaldene for at være eller at indeholde Forbindelser, som slutte sig til Foriltet. Det følgende vil dog vise, at han alligevel faar Ret, for saavidt Bundfaldene frembringes paa sædvanlig Maade, nemlig ved Tilsætning af Ammoniak indtil fuldstændig Sønderdeling af Kvægsølvsaltet. Men jeg maa tilføje, at ved ufuldstændig Sønderdeling af Kvægsølvsaltet kan der, i det mindste ved det salpetersure Salt, dannes Bundfald af en anden Beskaffenhed, og ved dem faar han ikke Ret (s. Side 24, Anm.).

Jeg skal i denne Meddelelse alene omhandle Bundfald, som dannes paa den førstnævnte Maade, altsaa ved Tilsætning af Ammoniak i Overskud. — Forinden jeg omtaler dem enkeltvis, skal jeg give nogle Oplysninger om dem i Almindelighed.

¹⁾ Exempelvis kan anføres, at, medens Berzelius i Årsberättelse for 1846, S. 186, giver et ret udførligt Uddrag af hans ovennævnte Afhandling om de ublandede Kvægsølvforiltosalte, forbigaar han aldeles, hvad der i Til læget til den er meddelt om Ammoniakbundfaldene.

Jeg skal da først i al Korthed bemærke, at Leforts Angivelse af, at de indeholde frit Kvægsølv, er rigtig. Jeg har i den Henseende undersøgt flere af dem, nemlig dem, som dannes af det salpetersure, svovlsure, oxalsure og æddikesure Salt samt af Forchloridet og Forbromidet, og idet jeg i et og alt er gaaet frem paa de Maader, som jeg har beskrevet i min ovennævnte Afhandling om Natronbundfaldet, S. 113 og S. 132, og derfor ikke skal gjentage her, har jeg fundet, at de alle i ganske frisk Tilstand strax og stærkt amalgamere et Blik af rent Guld, og at de, anbragte under en Klokke ved Siden af en Skaal med Guldchlorid, ved almindelig Temperatur afgive Kvægsølvdampe, som snart reducere Guldchloridet.

Men hvad jeg skal omtale nærmere, er et andet, for det foreliggende Spørgsmaal overmaade vigtigt Forhold, som de udvise ved Henliggen i aaben Luft, saavel i Mørke som i Lys og saavel ved almindelig Temperatur som ved 100° . De miste nemlig da den sorte eller sortegraa Farve, som de have i frisk bundfældet eller tørret Tilstand, og blive efter nogen Tids Forløb graalighvide, gullighvide indtil ganske hvide. Forandringen foregaar i det hele under de samme Omstændigheder som ved Natronbundfaldet (det anf. St., Side 119 o. flg.), og jeg bemærkede den ogsaa her for første Gang ved nogle Fnug af Forchloridets Bundfald, som ved dets Udvaskning under Afhæling vare blevne siddende paa Glasset og næste Dag vare hvide, skjønt alt Chlorammonium var vasket bort. Den stemmer, som det ses, ikke blot med, at Bundfældene ere Blandinger, som indeholde frit, altsaa ligefrem fordampeligt Kvægsølv, men den peger ogsaa hen paa, at de vistnok ere saadanne Blandinger, som Lefort ansaa dem for. For at komme til Kundskab derom, har jeg underkastet nogle af dem og især saadanne, for hvilke der foreligger tidligere Analyser, hvormed jeg kunde sammenholde mine Resultater, en nærmere Undersøgelse efter de samme Fremgangsmaader, som jeg har anvendt ved Natronbundfaldet. Jeg forudskikker en Gang for alle den Bemærkning, at, hvor Bund-

faldene skulde vejes, bleve de i blot udvasket Tilstand tyndt udstrøgne paa vejede Glasplader, derefter tørrede over Svovlsyre o. s. v. Efter Udsættelse for Luften, indtil de vare blevne hvide eller lyse, bleve de, for saavidt Forsøgene anstilledes ved almindelig Temperatur, atter henlagte over Svovlsyre, inden de vejedes o. s. v. Til de enkelte Forsøg er i Reglen anvendt et Par Decigram. Mere kan man ikke godt anvende, da Forsøgene ellers let kunne mislykkes, idet der ved et for tykt Lag hist og her forbliver mørke Pletter af ufuldstændigt forandret Bundfald. Dertil kommer, at Forsøgene blive meget langvarige, naar Laget er noget tykt; de kunne endda vare længe — indtil flere Maaneder —, naar de anstilles ved almindelig Temperatur. Men en saadan Stofmængde er ogsaa stor nok, efterdi Vægttabene, hvorom det, som det nedenfor vil ses, især drejer sig, i Reglen udgjøre over 40 pCt. Ved blot kvalitative Forsøg, hvor der ikke som ved Vejningerne behøves at tages Hensyn til Pladernes Størrelse, kan selvfølgelig anvendes meget mere; Bundfaldet maa kun være ganske tyndt udstrøget.

Salpetersurt Kvægsølvforiltes Ammoniakbundfald.

Til de efterfølgende Forsøg blev dette Bundfald fremstillet af en fortyndet, svagt sur Opløsning af salpetersurt Kvægsølvforilte og fortyndet Ammoniak i yderst ringe Overskud. Efter Udvaskningen blev det prøvet med Eddikesyre; det opløste sig deri paa ganske lidt Kvægsølv nær. Dets Farve var sortegraa.

Tyndt udstrøget paa en Glasplade og henlagt til Tørring o. s. v. i aaben Luft, antager et saadant Bundfald ved almindelig Temperatur i Løbet af nogle Dage eller Uger, alt eftersom det danner et mere eller mindre tyndt Lag, en ren, næsten blændende hvid Farve, og henlagt paa samme Maade i et ventileret Rum i Dampapparatet ved 100°, bliver det i Løbet af nogle Timer ligeledes hvidt, dog gjerne med et svagt gulagtigt Skær, især der, hvor det ligger lidt tykkere.

Den hvide Rest, som Bundfaldet saaledes efterlader, stemmer i sine almindelige Egenskaber overens med de hvide Forbindelser, som salpetersurt Kvægsølvteille frembringer ved Tilsætning af Ammoniak. Den udvikler Ammoniak ved Opvarmning med stærkt Kali. Den opløses i Varmen af Eddikesyre under Dannelse af Kvægsølvteillesalte, og dette Forhold fortjener særlig Opmærksomhed af Hensyn til, at det oprindelige Bundfald ogsaa er opløseligt i denne Syre. Thi eftersom Kvægsølvteillesalte kunne optage frit Kvægsølv og dermed frembringe Foriltesalte — hvilket selvfølgelig sker desto lettere, jo mere fint fordelt Kvægsølvet er (jvfr. «Om Natronbundfaldet», Side 117 og 118) —, er det klart, at den Omstændighed, at det oprindelige, sorte Bundfald kan opløses af Eddikesyre, og at den derved dannede Opløsning indeholder Kvægsølvforilte, ikke vil kunne anføres som Bevis for, at det ikke indeholder en betydelig Mængde frit Kvægsølv, eller for, at det fra først af indeholder Forilte under en eller anden Form. Det samme gjælder om andre Bundfald, som dannes af salpetersurt Kvægsølvforilte og Ammoniak i andre Forhold end det ovenfor anvendte.

Ved Bestemmelsen af, hvor stort et Vægttab Bundfaldet led ved at henligge ved 100° i et mørkt, ventileret Rum, indtil det var hvidt, fandt jeg i tre Tilfælde 43,0 pCt., 43,4 pCt. og 43,9 pCt., altsaa i Gjennemsnit 43,4 pCt. Dette Vægttab er saa stort, som det skal være, naar den hvide Rest antages at være den Forbindelse, som dannes ved Tilsætning af Ammoniak uden kjendeligt Overskud til en fortyndet, kold og kun svagt sur Opløsning af salpetersurt Kvægsølvteille, altsaa under de samme Omstændigheder, hvorunder det her anvendte Bundfald blev fremstillet af Foriltesaltet. Det hvide Bundfald, som dannes derved, har efter Mitscherlich og Kane en Sammensætning, som svarer til $HgN_2H_4 \cdot 2HgO \cdot N_2O_5$, eller efter Carey Lea, med Tillæg af H_2O , til $3HgO \cdot N_2H_6 \cdot N_2O_5$, og det vil altsaa være blandet med $3Hg$, naar det er fremkommet ved Sønder-

deling af $3Hg_2O, N_2O_5$ ¹⁾. Nu er Tallet for samme Bundfald 772 eller 790, og lægges hertil for det frie Kvægsølv 600, haves 1372 eller 1390 for Blandingen, og Vægttabet, som denne maa lide ved det frie Kvægsølv's Bortdampning, bliver da 43,7 pCt. eller 43,2 pCt., altsaa hvad Forsøgene have givet. Imidlertid gives der, som bekjendt, flere andre Produkter af salpetersurt Kvægsølvttveilte og Ammoniak, og der kan maaske ogsaa dannes noget deraf ved en Lejlighed som denne, men paa Mængden af frit Kvægsølv, som Foriltesaltets Bundfald kommer til at indeholde, kan det kun gjøre en ringe Forskjel. Saaledes vilde en Blanding af Forbindelsen $HgN_2H_4 \cdot 3HgO \cdot N_2O_5$ og $4Hg$, som kunde fremkomme ved Sønderdeling af $4Hg_2O, N_2O_5$, indeholde 89,4 pCt. Kvægsølv og deraf Halvdelen altsaa 44,7 pCt. i fri Tilstand.

At det mørke Ammoniakbundfald ikke lider anden Forandring i aaben Luft ved 100° end ved almindelig Temperatur, eller i Lyset end i Mørke, og saaledes maa være en Blanding af den anførte Beskaffenhed, fremgaar af følgende Forsøg, ved hvilke det blev fordelt paa fire Glasplader og udsat for Luften paa den nedenfor for hvert især angivne Maade, a—d, indtil dets Farve og Vægt ikke mere forandrede sig. Næmlig:

¹⁾ Det vil bemærkes, at dette Blandingsforhold ogsaa svarer til den Sammensætning, som i tidligere Tid jævnlig blev tillagt «Hahnemanns Kvægsølv»: $3Hg_2O \cdot N_2H_6 \cdot N_2O_5$. Jeg skal ikke her omtale dette Præparat nærmere, efterdi det skal fremstilles ved ufuldstændig Bundfældning, og jeg har til Hensigt at undersøge Produkterne deraf nærmere, end jeg hidtil har havt Lejlighed til; men jeg vil dog meddele, hvad jeg allerede har erfaret, at næmlig det sorte Bundfald, som Kane har fremstillet ved kun at tilsætte en Fjerdedel af den til fuldstændig Bundfældning nødvendige Mængde Ammoniak, og som han anser for en bestemt Forbindelse med Sammensætningen $N_2H_6 \cdot N_2O_5 \cdot 2Hg_2O$ og for den særegne Bestanddel af «Hahnemanns Kvægsølv» (Annales de chimie et de physique, T. 72, pg. 262), ogsaa er en Blanding, som indeholder frit Kvægsølv i anseelig Mængde, men dog forbliver sort under lang Henliggen i Luften, og altsaa er væsentlig forskjelligt fra de ovenfor omhandlede Bundfald, som blive hvide ved Kvægsølvets Fordampning.

- a. Henlaa i et mørkt, ventileret Rum ved 100° i omtrent syv Timer. Det var da hvidt og havde tabt 43,4 pCt. i Vægt, og det tabte ikke mere ved ny Henliggen i 24 Timer ved samme Varme.
- b. Henlaa i aaben Luft ved almindelig Temperatur og i frit Daglys (ikke Solskin). Efter otte Uger var det hvidt og havde da tabt 42,6 pCt. i Vægt.
- c. Henlaa ved almindelig Temperatur i et mørkt Skab, hvis Dør for Luftsiftets Skyld af og til stod lidt aaben om Natten. Efter ti Ugers Forløb var det hvidt og havde da tabt 43,3 pCt. i Vægt.
- d. Blev anbragt i et 3 Litr. Glas med Glasprop, hvilket stilledes i samme Skab som det forrige, c, altsaa i Mørke. Det skiftede ikke Farve og led aldeles ingen Vægtforandring i de ti Uger, hvori hin var bleven hvid. Glasset blev derpaa flyttet fra det mørke Rum ud i Værelset til frit Daglys (ikke Solskin), altsaa ligesom ved b. Bundfaldet forblev fremdeles ligesaa mørkt som før, og efter fem Ugers Henstand havde det heller ikke endnu lidt den mindste Vægtforandring. Derpaa, altsaa efter ialt femten Ugers Forløb, blev der heldt Guldchlorid i Glasset, saa at dets Bund var dækket deraf. Det varede da kun et Par Timer, inden Guldet begyndte at reduceres, og kun et Par Dage, inden det mørke Lag paa Pladen begyndte at blive hvidt i Kanterne; thi nu kunde det frie Kvægsølv vedblivende fordampe, idet de alt dannede Dampe, som mættede Luften i Glasset, bleve ind sugede af Guldchloridet (se «Om Natronbundfaldet», S. 130). I Løbet af en, to og tre Maaneder tabte Bundfaldet da ogsaa 20 pCt., 32 pCt. og 40 pCt., og da det efter halvfjerde Maanedes Forløb var blevet ganske hvidt, paa et Par graalige, temmelig skarpt begrænsede Smaapletter nær, hvor det sikkert har ligget lidt for tykt, og det ikke led noget yderligere Vægttab ved ny Henstand, havde det tabt 40,5 pCt. i Vægt. Til Sammenligning blev det reducerede Guld samlet og bestemt; beregnet deraf (se

«Om Natronbundfaldet», S. 132), skulde det fordampede Kvægsølv have udgjort 40,38 pCt.

Det her anførte viser, at Bundfaldet, som salpetersurt Kvægsølvforilte giver med Ammoniak i ringe Overskud, ikke skylder sin sortegraa Farve til en eller anden Forbindelse, som slutter sig til Kvægsølvforilte, men alene til frit Kvægsølv, og at dets anden Blandingsdel er ganske hvid og slutter sig til Kvægsølvteille. Dette i Forening med, at Bundfaldet under Omstændigheder, hvor det ikke kan antages at lide en chemisk Sønderdeling, afgiver over 40 pCt. Kvægsølv i fri Tilstand, berettiger til at antage, at ved Foriltesaltets Bundfældning med Ammoniak udskilles den halve Mængde af dets Kvægsølv i fri Tilstand.

Om dette sidste, at Kvægsølvet antages under Foriltesaltets Bundfældning at dele sig i to lige store Dele, hvoraf den ene bliver fri, medens den anden forbliver bunden, måa jeg tilføje et Par Ord, men jeg vil forresten senere komme tilbage dertil, eftersom der er et og andet, som trænger til en nærmere Forklaring (Side 32 og 41). Det vil nemlig bemærkes, at Vægttabet, som vedkommende Bundfald lider ved Udsættelse for Luften, som oftest ligger lidt under Halvdelen af hvad Bundfaldet indeholder af Kvægsølv, og da den hvide Forbindelse, som bliver tilbage, følgelig maa indeholde lidt over Halvdelen, kan det synes, at Delingen ikke er foregaaet efter lige store Tal. Afbigelsen derfra er nu vel kun lille, men jeg maa tilføje, at den i Reglen falder noget større ud, naar det oprindelige Bundfalds Kvægsølvsmængde sammenholdes, ikke som her med Vægttabet, men med den hvide Rests Kvægsølvindhold. Som Exempel derpaa kan anføres, at et af de ovennævnte Bundfald, som ved Henliggen ved 100° efterlod 57 pCt. hvid Rest, altsaa tabte 43 pCt., indeholdt 88 pCt. Kvægsølv¹⁾, og at den hvide Rest indeholdt

¹⁾ Kvægsølvet er her og andensteds i denne Undersøgelse bestemt som Svovlkvægsølv. Stoffet blev nemlig opløst i Saltsyre med Tilsætning af Chlorvand, hvor det var nødvendigt, og Opløsningen blev derefter ind-

81,7 pCt. Kvægsølv. Dette giver, at af de 88 Vægtdele Kvægsølv vare 46,6 tilbage i den hvide Rest, og følgelig kun 41,4 fordampede. Men denne Forskjel imellem Mængden af det fordampede og det ikke fordampede Kvægsølv kan godt forliges med Antagelsen af, at det friske Bundfald indeholder lige saa meget frit som bundet Kvægsølv. Forskjellen kan nemlig for det første skyldes, at det oprindelige Bundfald, om end tyndt udstrøget paa Glaspladen, dog hist og her har ligget for tæt, til at alt det frie Kvægsølv kunde fordampe, og for det andet og væsentligt, at i Mellemtiden fra Bundfaldet blev dannet, indtil det blev hvidt eller lyst, have dets to her saa fint fordelte Blandingsdele indvirket paa hinanden, saa at lidt af det frie Kvægsølv er gaaet over i bunden Tilstand, paa lignende Maade som naar det ellers, det være sig ad vaad Vej eller ved stærkere Varme, paavirkes af Kvægsølvtveiltesalte; thi at sligt virkelig kan finde Sted ved tørre Blandinger af den her foreliggende Art, og ikke blot ved 100°, men ogsaa ved almindelig Temperatur, naar de staa saa længe hen som her, fremgaar af de nedenfor Side 32 o. flg. omtalte Forsøg.

Svovlsurt Kvægsølvforiltes Ammoniakbundfald.

Til dette Bundfalds Fremstilling har jeg anvendt frisk tilberedt og blot udvasket svovlsurt Kvægsølvforilte, fremstillet af salpetersurt Kvægsølvforilte ved Tilsætning af fortyndet Svovlsyre. Det blev sønderdelt med Ammoniak i Overskud, og det nye Bundfald blev udvasket fuldstændigt ved Afhælding.

Ved at udsættes for Luften forholder dette Bundfald sig paa lignende Maade som det foregaaende. Udbredt paa en

dampet i Vandbad til Tørhed. Det tørre Salt blev derpaa opløst i Vand, og Opløsningen bundfældet med Svovlbrinte. Efter kort Henstand blev Bundfaldet samlet paa et Filter, der var udvasket med Saltsyre og Vand, tørret ved 100° og vejjet, og efter fuldstændig Udvaskning blev det hele atter tørret ved 100° indtil konstant Vægt.

Glasplade, antager det saaledes ved 100° i Løbet af nogle Timer en graalighvid eller, naar Laget er ganske tyndt, saa godt som hvid Farve, og paa samme Maade forholder det sig, baade i Lys og i Mørke, naar det henligger nogle Uger i aaben Luft ved almindelig Temperatur. Den hvide Forbindelse, som saaledes bliver tilbage, udvikler rigelig Ammoniak ved Opvarmning med stærkt Kali, og den opløses af fortyndet Saltsyre uden at efterlade mere end nogle faa Fnug af Kvægsølvforchlorid, der sikkert skyldes Spor af det oprindelige Bundfald, som har været tæt omsluttet af den hvide Rest (jvfr. S. 27). Jeg fandt, at Bundfaldet fra én Fremstilling, hvor der kun var anvendt et ganske svagt Overskud af Ammoniak, led et Vægttab ved 100° af 43 pCt. og ved almindelig Temperatur af 41,9 pCt., og fra en anden Fremstilling, hvor der var anvendt lidt mere Ammoniak, et Vægttab ved 100° af 42,4 pCt. Dette er ikke langt fra, hvad det skal være, naar den halve Mængde af Kvægsølv er fri og altsaa kan fordampe. Efter Kane maa Ammoniakbundfaldet nemlig nærmest antages at have en Sammensætning, som svarer til $3Hg_2O \cdot SO_3 \cdot Hg_2N_2H_4$ ¹⁾, og dermed stemmer ogsaa en Analyse, som jeg har foretaget af det med Hensyn til dets Indhold af Kvægsølv og Svovlsyre; jeg fandt nemlig 90,8 pCt. Kvægsølv og 4,7 pCt. Svovlsyre, og Formlen forlanger 90,9 pCt. og

¹⁾ Kane fandt vel i et Par Tilfælde, at omtrent Halvdelen, og ikke som her de tre Fjerdedele, af det svovlsure Kvægsølvforiltes Svovlsyre var traadt over til Ammoniakken, og han fremsætter derfor den Formodning, at der maaske ogsaa kan dannes et Produkt med Sammensætningen $Hg_2O \cdot SO_3 \cdot Hg_2N_2H_4$ (Annales de chimie et de physique, 1839, T. 72, pg. 235). Denne Formel forlanger imidlertid 86,2 pCt. Kvægsølv og 8,6 pCt. Svovlsyre, og sættes den af samme Grund som ovenfor $= 2Hg + HgO \cdot SO_3 \cdot HgN_2H_4$, vilde Vægttabet, som Bundfaldet lider ved det frie Kvægsølvs Fordampning, vel stemme meget godt med det ovenfor fundne, men den tilbageblivende Forbindelse skulde da indeholde 15,2 pCt. Svovlsyre i Stedet for 8,2 pCt., som Analysen gav mig (s. ovfr. i Textens Fortsættelse). Forøvrigt fortjener det at anmærkes, at Kane tror, at Bundfaldets forskellige Sammensætning beror paa, at der ved Ammoniakens Indvirkning dannes en vis Mængde Tveiltensalt (l. c.).

4,5 pCt. Halvdelen af Kvægsølvet er altsaa 45,45 pCt. Udsondres nu $4Hg$ af Formlen, bliver denne = $4Hg + 3HgO.SO_3.HgN_2H_4$, og det sidste Led deraf skal da være Udtryk for den hvide Rest, som bliver tilbage, naar de $4Hg$ ere fordampede; men det er efter Kane netop Formlen for det Produkt, som Ammoniak giver med svovlsurt Kvægsølvteille, hans saakaldte «Ammoniakurpeth». Dermed stemmer ogsaa en Analyse, som jeg har foretaget af den hvide Rest, som Bundfaldet efterlod ved 100° ; jeg fandt, at den indeholdt 84 pCt. Kvægsølv og 8,2 pCt. Svovlsyre, og den anførte Formel forlanger 83,3 pCt. Kvægsølv og 8,3 pCt. Svovlsyre.

Forøvrigt maa den samme Bemærkning gjøres her som ved det salpetersure Salt, at, naar der blot ses paa, hvad Analysen af Bundfaldet paa det senere Tidspunkt har givet, kan det synes, at Kvægsølvet's Deling under Bundfældningen ikke er foregaaet efter ligestore Tal. F. Ex., ved det ovennævnte Bundfald, som indeholdt 90,8 pCt. Kvægsølv og ved 100° led et Vægttab af 43 pCt., altsaa efterlod 57 pCt. hvid Rest, vil ifølge den meddelte Analyse Forholdet imellem det fordampede og det ikke fordampede Kvægsølv være som 42,9 : 47,9, altsaa med en Afvigelse af 2,5 til begge Sider af Halvdelen 45,4. Men denne Forskjel kan efter alt, hvad jeg har oplyst, neppe fremkalde Tvivl om, at det friske Bundfald er en Blanding, som indeholder lige saa meget frit som bundet Kvægsølv (jvfr. Side 26 og 27).

Kvægsølvforchloridets Ammoniakbundfald.

Til de efterfølgende Forsøg har jeg fremstillet dette Bundfald af Forchloridets i bundfældet og blot udvasket Tilstand. Det blev udrørt med en ret rigelig Mængde Vand og sønderdelt ved Ammoniak i Overskud, og det nye Bundfald blev derefter udvasket fuldstændigt ved Afhæding.

Udbredes dette Bundfald i frisk fremstillet, blot udvasket Tilstand ganske tyndt paa en Glasplade, og henlægges det saa-

ledes i aaben Luft ved almindelig Temperatur, begynder det i Løbet af et Par Dage at antage en hvid eller graalighvid Farve. Ganske som der ved Natronbundfaldet dannes et gult Bælte udenom det mørke Lag, dannes der her et hvidt, som efterhaanden breder sig videre indefter, medens det frie Kvægsølv fordamper. Laget maa dog være overmaade tyndt for at blive ganske hvidt; i modsat Fald faar det en graalig Tone, hist og her maaske endog med noget mørkere Smaapletter. Ved længere Henliggen afløses det graalige Skær stundom af et gulagtigt. Den hvide Rest forholder sig som «Hvidt Præcipitat» (Mercuriammoniumchlorid), bl. a. deri, at den ikke smelter ved Ophedning i tør Tilstand, at den udvikler Ammoniak ved Opvarmning med Kali, at den opløses af kold, fortyndet Saltsyre og af salpetersur Ammoniak med lidt fri Ammoniak, o. s. v. — Ved noget forhøjet Varme skifter det oprindelige Bundfald selvfølgelig hurtigere Farve, eftersom det frie Kvægsølv da lettere kan fordampe. Tyndt udstrøget paa en Glasplade, kan det saaledes ved omtrent 50° blive hvidt eller graalighvidt i Løbet af en Dag, og ved 100° gaar den mørke Farve snart bort. Ved denne Temperatur faar Resten imidlertid ikke en hvid, men en lysegul Farve, som nærmest kan kaldes lys svovlgul eller citrongul, ganske som den, en ligefrem tilberedt Blanding af Kvægsølv og «Hvidt Præcipitat» antager under de samme Omstændigheder (se nærmere Side 34). Kane¹⁾ angiver, at Bundfaldet, hvilket ogsaa han havde fremstillet ved Overskud, ja endog ved stort Overskud, af Ammoniak, ikke lider nogen Forandring ved at være udsat for Luften, og at det heller ikke forandrer Farve eller Vægt ved i en Platindigel at udsættes et Par Timer for 82° (180° F.). Dette er ganske vist en Fejltagelse, dog af det Slags, som let kan ske; den kan, i det mindste hvad Farven angaar, forklares ved, at han i det første Tilfælde har ladet Bundfaldet ligge som en samlet Masse og ikke tyndt udbredt i tilstrækkelig lang Tid, og at han i det

¹⁾ Poggendorff, Annalen der Physik und Chemie, 1837, Bd. 42, S. 380.

sidste Tilfælde har anvendt en Digel, altsaa et forholdsvis dybt, maaske endog lukket Redskab, hvor Kvægsølvet ikke har havt fri Lejlighed til at fordampe i den korte Tid, hans Forsøg stod paa. Ogsaa jeg har set, at Bundfaldet ved Henstand i et aabent Prøveglas ved 100° for Størstedelen beholdt den mørke Farve i flere Dage og kun blev lyst i den allerøverste Del. Under saadanne Omstændigheder damper Kvægsølv overhovedet ikke let bort. Men ved to Forsøg, hvor Bundfald fra forskellige Fremstillinger vare tyndt udstrøgne paa Glasplader og henlaa i et Par Timer i et mørkt, ventileret Rum ved 100° , indtil de vare blevne gule og ikke tabte mere i Vægt, fandt jeg i det ene Tilfælde et Vægttab af 41,6 pCt. og i det andet af 41,8 pCt., d. e., ikke langt fra, hvad det skal være, naar Halvdelen af Kvægsølvet antages at være fri og; at fordampe, nemlig 44,3 pCt. ($Hg_2H_2NCl = Hg + HgH_2NCl$, eller: 451,5 Vægtdele Bundfald indeholde 200 Vægtdele frit Kvægsølv). Den svovlgule Rest, som faas ved 100° , opløses ikke ganske af fortyndet Saltsyre, men efterlader lidt Kvægsølvforchlorid, hvilket ogsaa er Tilfældet med en forud tilberedt Blanding af Kvægsølv og «Hvidt Præcipitat», som er bleven gul ved 100° (s. S. 30 og S. 34).

At Vægttabet ved disse Forsøg ikke er en Følge af, at den anvendte Varme har fremkaldt en Sønderdeling af den Forbindelse, som man efter Kane o. fl. hidtil har anset Bundfaldet for, fremgaar deraf, at det ogsaa indtræder ved almindelig Temperatur. Jeg lod en Del af det samme Bundfald, som tabte 41,6 pCt. ved 100° , tyndt udstrøget paa en Glasplade, henligge ligefrem i aaben Luft og i Halvmørke. Efter henved fire Ugers Forløb, i hvilken Tid det først omgaves af et graalighvidt Bælte og senere blev hvidt overalt med et gulagtigt Skær, havde det tabt 41,6 pCt., altsaa lige saa meget som ved 100° . — Det er indlysende, at saa stort et Vægttab ikke kan fremkomme uden ved fordampet Kvægsølv, eftersom Bundfaldets elementære Sammensætning svarer til Hg_2H_2NCl , og det turde efter alt, hvad jeg har meddelt i det foregaaende, næsten være overflødigt at

bemærke, at Bundfaldets Farveforandring holder Skridt med dets Vægttab, og dette med Kvægsølvets Fordampning, som let kan følges, naar en Glasplade med det tyndt udbredte Bundfald anbringes i et rummeligt Glas med Guldchlorid paa Bunden (jvfr. S. 25).

Af det her meddelte fremgaar, at Produktet af Kvægsølvforchlorid med Ammoniak i Overskud, hvilket fremfor noget andet af Kvægsølvforiltesaltene Ammoniakbundfald hidtil har været anset for en bestemt Forbindelse, ikkun er en Blanding af Hg med HgH_2NCl .

Der er dog et Par Spørgsmaal, som knytte sig hertil og behøve en nærmere Forklaring. Naar Bundfaldet nemlig kun er en saadan Blanding, hvorfor har da Resten, som det efterlader ved Udsættelse for Luften ved almindelig Temperatur, ikke altid Mercuriammoniumchloridets ren hvide Farve, men stundom en gulagtig (S. 30)? og hvorfor udgjør samme Rest lidt mere, end den efter Beregningen egentlig skulde (S. 31)? Svaret derpaa er: fordi under Bundfaldets Henliggen det frie Kvægsølv og Mercuriammoniumchloridet indvirke paa hinanden og danne nye Produkter, hvoriblandt en gul Forbindelse og Kvægsølvforchlorid. At dette finder Sted, og at der altsaa ikke er Grund til at antage, at Bundfaldet fra først af indeholder andre Bestanddele end de to nævnte, fremgaar af følgende Forsøg: Jeg sammenrev i en Porcellænmorter rent Kvægsølv og «Hvidt Præcipitat», som var fremstillet paa sædvanlig Maade, omhyggeligt udvasket og tørret ved almindelig Temperatur, og lod Blandingen henstaa i Halvmørke under en løst sluttende Klokke. I Løbet af fem Uger, i hvilken Tid den af og til blev udrevet paany, antog den efterhaanden en mere og mere fremtrædende grønliggul Tone. Den blev derpaa udrevet med Vand, og ved Slemning delt i en lettere og lysere Del og en mørkere, som endnu indeholdt nogle smaa Kvægsølvkugler. Det overslemmede havde efter Afsætning en ret ren grønliggul Farve, dog med et noget graaligt Skær, som kunde antages at skyldes lidt fint fordelt

Kvægsølv. Under dets Henliggen i aaben Luft ved almindelig Temperatur tabte det graalige Skær sig lidt efter lidt, idet det frie Kvægsølv fordampede; Pulverets Farve blev derved renere, og efter sex Ugers Forløb, i hvilken Tid det tabte 12,5 pCt., var det smukt gult. Altsaa: at Kvægsølvforchloridets sorte Ammoniakbundfald ved Udsættelse for Luften ved almindelig Temperatur kan efterlade en Rest med et gulagtigt Skær, staar ikke i Strid med Antagelsen af, at det fra først af er en Blanding af Kvægsølv og det hvide Mercuriammoniumchlorid, og det indses let, at det kun kan efterlade en ganske hvid Rest der, hvor det er saa tyndt udstrøget, at Kvægsølvet uhindret kan fordampe (S. 30). — Til Oplysning om det andet Spørgsmaal lod jeg det gule Pulver, der havde tabt 12,5 pCt. i Vægt, fremdeles henstaa tyndt udbredt i aaben Luft ved almindelig Temperatur og skyttet mod Lyset, og da dets Vægt under disse Omstændigheder holdt sig uforandret i tre Maaneder, kunde det anses for ikke at indeholde mere frit Kvægsølv og saaledes at være fuldkommen forberedt til den følgende Prøve, der nærmest skulde gaa ud paa Paavisningen af Kvægsølvforchlorid, men vilde være betydningsløs ved Tilstedeværelsen af frit Kvægsølv, efterdi dette vilde give Anledning til Dannelsen af Forchlorid af det med Sikkerhed tilstedeværende Tvechlorid. Prøven bestod nu deri, at det gule Pulver blev overgydt med temmelig svag Saltsyre (Vf. 1,035) og hensat ved almindelig Temperatur under jævnlig Omrystning. I Løbet af et Par Timer tabte den gule Farve sig, og der opløste sig en Del, men der blev ogsaa en hvid Rest i ret anseelig Mængde tilbage. Opløsningen gav efter Filtration hvidt Bundfald med Natron, og Blandingen udviklede ved Opvarmning med Svovlnatrium Ammoniak; med Jodkalium gav den rødt Bundfald o. s. v.; den forholdt sig altsaa som en Opløsning af Mercuriammoniumchlorid. Den hvide, uopløste Rest derimod farvedes efter Udvaskning sort af Natron, ligesaa af Ammoniak, og antog en gulgrøn Farve ved Jodkalium; den forholdt sig altsaa som Kvægsølvforchlorid. Altsaa: i en af

Kvægsølv og Mercuriammoniumchlorid tilberedt Blanding gaar noget af det frie Kvægsølv over i bunden Form, navnlig som Kvægsølvforchlorid, og det er derefter klart, at det ogsaa er det frie Kvægsølv i Kvægsølvforchloridets sorte Ammoniakbundfald, som giver Anledning til, at der ved Bundfaldets Henliggen i aaben Luft dannes noget Kvægsølvforchlorid, og at Bundfaldets Vægttab følgelig maa blive lidt mindre, end hvad der svarer til Halvdelen af dets hele Indhold af Kvægsølv (S. 31, jvfr. S. 27).

Den samme Forandring, som en saadan Blanding lider ved almindelig Temperatur, lider den ogsaa i Varmen, kun meget hurtigere. Ved Henstand i et ventileret Rum ved 100° mistede en Del af det ovennævnte grønliggule Pulver (S. 32, nederst) snart det graalige Skær, og efter 24 Timers Forløb var det lyst citrongult (jvfr. S. 30, Linie 21) og forholdt sig derefter mod kold, fortyndet Saltsyre som det foregaaende (jvfr. S. 31, Linie 18).

Hvad for en bestemt Forbindelse det saaledes dannede gule Produkt er, vil ved en Blanding som den her foreliggende, der tillige indeholder Kvægsølvforchlorid og vel ogsaa endel uforandret Mercuriammoniumchlorid, være vanskeligt at afgjøre, men derpaa kommer det just heller ikke an her. Det ligger nærmest at anse den for $HgH_2NCl.HgO$; og hvad Maaden angaar, hvorpaa den kan tænkes dannet, da maa derved ogsaa tages Hensyn til, at der samtidigt dannes ikke blot, som anført, Kvægsølvforchlorid, men ogsaa fri Ammoniak. At der dannes Ammoniak, kan man let overtøye sig om, nemlig ved i en Porcellænmorter at udryde Kvægsølv med Mercuriammoniumchlorid og dække Morteren med en Glasplade, paa hvis nedad vendte Side et vaadt Curcumapapir el. l. er hæftet; det varer da kun 10—15 Minuter, inden den alkaliske Reaktion træder frem. Paa samme Maade forholder sig ogsaa Kvægsølvforchloridets sorte Ammoniakbundfald; anbragt i halvtør Tilstand i en Skaal med Glasplade o. s. v., giver ogsaa det alkalisk Reaktion, — nyt Vidnesbyrd for, at det er en Blanding af samme Slags. Imidlertid er den i begge

disse Blandinger indtrædende Ammoniakudvikling kjendeligt svægere end den, som finder Sted ved en Blanding af Kvægsølv og Chlorammonium, hvorom nærmere nedenfor, S. 40 og 41. Efter det her anførte kan man nu forestille sig, at Reaktionen foregaar i to Afsnit, saaledes nemlig, at der først af $2HgH_2NCl$ og H_2O dannes HgH_2NCl , HgO og NH_4Cl (altsaa paa samme Maade, som naar efter Kane »Hvidt Præcipitat« koges med Vand, indtil det er gult), og dernæst, at det dannede Chlorammonium indvirker paa det frie Kvægsølv (s. derom S. 41, Anm.), — eller, at den under ét foregaar efter $2Hg + 4HgH_2NCl + H_2O + O = Hg_2Cl_2 + 2(HgH_2NCl.HgO) + 2NH_3$. Hvis det gule Produkt har den her antagne Sammensætning, og Omsætningen foregaar som her anført, udgjør Vandet og Ilten, som optages af Luften, netop lige saameget som Ammoniakken, der gaar bort.

Til foranstaaende Meddelelse om Kvægsølvforchloridets Ammoniakbundfald knytter jeg en anden om det saakaldte

Kvægsølvchlorüre-Ammoniak,

som er fremstillet af H. Rose¹⁾ ved Indvirkning af tør Ammoniak paa tørt Kvægsølvforchlorid, og hvis elementære Sammensætning efter ham er $Hg_2Cl_2N_2H_6$. Min Undersøgelse af dette Produkt har ført til, at det er det samme som Ammoniakbundfaldet, kun med den Forskjel, at det tillige indeholder Chlorammonium.

Ligesom Rose har jeg til dets Fremstilling anvendt Kvæg-

1) Hans Meddelelse derom findes S. 158 i hans Afhandling: Über die Verbindungen des Ammoniaks mit wasserfreien Salzen; Poggendorff, Annalen der Physik und Chemie, 1830, Bd. 20, S. 147—164.

sølvforchlorid, der var tilberedt ad vaad Vej. Det blev tørret ved 100° og vejte i det samme Rør, i hvilket det siden efter skulde udsættes for Ammoniaken. Til de enkelte Forsøg blev hver Gang anvendt omtrent halvandet Gram, eller omtrent lige saameget som Rose brugte. Røret blev derpaa forbundet ved den ene Ende med Tørringsapparatet for Ammoniaken og ved den anden med et U-Rør med Kalihydrat til Beskyttelse mod den atmosfæriske Lufts Fugtighed. Ammoniaken blev udviklet af Chlorammonium og Kalkhydrat og gik først gennem et Liebig's Kuglerør med lidt Ammoniakvand (for at der kunde holdes Øje med Luftudviklingen), derfra gennem et opretstaaende Glas med brændt Kalk og atter derfra gennem flere U-formige Kalirør af anselig Vidde og en samlet Længde af over en Meter, forinden den traadte ind i Røret med Forchloridet. Udviklingen blev ledet saaledes, at der hvert Sekund gik et Par Smaabobler Luft gennem Vædsken i Kuglerøret, og fortsat i indtil ti Timer. Det sidste af Kalirørene havde da kun vundet halvandet Mgrm. i Vægt. Forchloridet blev vel snart farvet, men da det ved et Par paa saadan Maade udførte Forsøg først sent blev ganske mørkt og kun led en ringe Vægtforøgelse -- ved et Forsøg f. Ex. kun af 1,67 pCt. i fem Timer, hvilket ikke er mere end knap en Fjerdedel af hvad den af Rose anførte Formel kræver —, kom jeg paa den Tanke, at Indsugningen maa ske vilde gaa lettere ved en lavere Temperatur. Jeg indskjød derfor en tom, tohalset Flaske og et slangeformigt Glasrør mellem Kuglerøret og Tørringsrørene og omgav saavel dem som det næstsidste af Kalirørene og Forsøgsrøret med Is. Derved opnaaedes i Løbet af fem Timer en Vægtforøgelse af 4,38 pCt. og i Løbet af ti Timer af 6,97 pCt.¹⁾ Imidlertid har jeg fundet, at Produktets almindelige Beskaffenhed meget tydeligt giver sig

1) Jeg skylder Hr. Assistent A. Christensen Tak for den Bistand, han har ydet mig ved disse Forsøg, som krævede et stadigt, næsten uafbrudt Tilsyn.

tilkjende, om end Indsugningen ikke er dreven saa vidt, som Formlen forlanger (7,22 pCt.).

Naar Rose ikke ytrer noget om, at Forchloridet muligvis bliver sønderdelt af Ammoniakken, men kun, at det absorberer denne, maa erindres, at hans Undersøgelse falder paa en Tid, da Kundskaben om Ammoniakens Virkning paa Kvægsølvsaltene var højest ufuldstændig, og at navnlig Kanes Arbejde over Forchloridets Ammoniakbundfald først fremkom nogle Aar senere (s. ovfr. S. 30). Slutningen af hans Afhandling viser, at han, paa et Par Undtagelser nær, opfatter de nye Produkter, som han i et ikke ringe Antal har fremstillet ad samme Vej, som Forbindelser af de anvendte Stoffer som saadanne — i Lighed med »vandfrie Saltes Forbindelser med Vand«, d. anf. St., S. 163 — og saaledes ogsaa det her omhandlede Produkt ligefrem som »Kvægsølvchlorüre-Ammoniak«. Og lige saa simpelt som Forbindelsen altsaa efter ham dannes, kan den efter ham igjen ophæves; thi det nye Produkt mister ved svag Opvarming den sorte Farve, idet det afgiver Ammoniakken, og »efterlader derfor rent, uforandret Kvægsølvchlorüre«, og det bliver ligeledes hvidt¹⁾ ved længere Henliggen i Luften, idet »Ammoniakken fuldstændig undviger«²⁾. Saavidt jeg ved, er der heller ikke senere, hverken fra hans eller anden Side, fremkommen nogen Udtalelse om, at samme Produkt dog maaske kunde være noget lignende som Ammoniakbundfaldet³⁾, og Grunden dertil

1) Ganske hvid bliver Resten dog i Reglen ikke; den har gjerne et gulagtigt Skær. Dette kommer sikkert af lidt $HgH_2NCl.HgO$, som er dannet ved Indvirkning af frit Kvægsølv paa HgH_2NCl , om hvis Fremkomst s. ndr. S. 41, jvfr. S. 35. Resten maa helst kaldes »lys«.

2) Hvad Resten i dette Tilfælde bestaar af, angiver han vel ikke udtrykkeligt, men efter Ordstillingen maa man nærmest antage, at han ogsaa her anser den for Kvægsølvforchlorid, hvad den imidlertid ikke er; s. ndr. S. 43.

3) Isambert, som 1868 har meddelt en Undersøgelse om Dissociation af nogle Chlormetallers Forbindelser med Ammoniak og deriblandt af Roses her omhandlede »Kvægsølvchlorüre-Ammoniak«, anfører intet, som kunde tyde derpaa; Comptes rendus, T. 66.

er vel nærmest den tilsyneladende store Forskjel imellem dem, at det ene, som Rose lærte, afgiver Ammoniak og bliver hvidt ved at ligge i Luften, medens det andet, som Kane lærte, ikke lider nogen Forandring derved (hvilket jeg dog nu har vist at være en Fejltagelse, s. Side 30 o. flg.; se ogsaa Side 34, nederst, hvorefter det udvikler Ammoniak). Skade, at Rose ikke undersøgte, hvor stort et Vægttab hans Produkt led ved at ligge i Luften eller ved svag Opvarmning; han vilde i saa Fald have set, at det var større end Forchloridets Vægtforøgelse, og at der altsaa maatte være foregaaet noget andet og mere, end han antog. Derom skal jeg kun anføre, at Vægttabet kan beløbe sig til mere end det tredobbelte af hvad Vægtforøgelsen udgjorde. Ogsaa vilde han, dersom han havde behandlet den lyse Rest med svag Saltsyre ved almindelig Temperatur og prøvet, om noget derved blev opløst, have erfaret, at samme Rest ingenlunde var »rent, uforandret Kvægsølvchlorüre«; s. derom S. 43.

Med Hensyn til, hvad jeg ovenfor har fremsat, at det sorte Produkt — saaledes vil jeg i det følgende helst kalde det — væsentlig er det samme som Ammoniakbundfaldet, skal jeg først oplyse, at det indeholder frit Kvægsølv. Jeg fandt nemlig, at det amalgamerede et Blik af rent Guld meget stærkt, da det med en Glasstang blev udgnedet derpaa, ligesom det toges ud af Røret, hvori det var fremstillet; og da en anden lille Del af det (0,24 Grm. af det S. 36 nævnte Produkt, hvis Vægtforøgelse kun udgjorde 1,67 pCt.) blev hensat under en lille Klokke ved Siden af en Porcellænskaal med Guldchlorid, som af Hensyn til Ammoniakken var blandet med en passende Mængde Saltsyre, frembragte dets Dampe snart Reduktion af Guldet, saa at der efter 24 Timers Forløb havde dannet sig en Ring af blankt Guld rundt omkring paa Skaalen ved Vædskens Rand. Ved videre Henstand under Klokken, efterat Skaalen med Guldchloridet var ombyttet med en anden med salpetersurt Sølv, gav samme Prøve ogsaa reduceret Sølv (jvfr. min Afhandling om

Natronbundfaldet, S. 130 og S. 132, Anmærkning). At disse Reduktioner virkelig skyldtes Kvægsølv, godtgjordes ved, at dette blev paavist i begge Opløsningerne, nemlig ved Indtørring med kulsurt Natron og Ophedning i smalle Prøveglass (ved Guldblandingen gav lidt Knaldguld Anledning til et Par smaa Forpufninger, som dog ikke forstyrrede Forsøget). Afsætningen af frit Kvægsølv kunde ved en saa ringe Mængde Stof som her selvfølgelig kun være meget svag; men Kvægsølvet gav sig i begge Tilfælde tydelig tilkjende ved den bekjendte Prøve, hvorefter et lille Korn Jod lægges i den øverste Del af det afkølede, skraat stillede Glas. Efter $\frac{1}{4}$ Times Forløb var Afsætningen rød, ved derpaa følgende svag Opvarmning sublimerede det røde Jodkvægsølv højere op med gul Farve, og efter Afkøling blev det gule Jodkvægsølv atter rødt ved Strygning med en Glasstang. — Det er altsaa vist, at det sorte Produkt indeholder frit Kvægsølv.

Men naar der ved Ammoniakens Indvirkning paa Forchloridet dannes frit Kvægsølv, er det ganske naturligt, at der ogsaa dannes Chlorammonium. Ved at udtrække det sorte Produkt med koldt Vand, filtrere og til Filtratet at sætte salpetersurt Sølvilte, fik jeg ogsaa et anseligt Bundfald af Chlorsølv, og at det ikke skyldtes en i Vand opløselig Kvægsølvforbindelse, fremgik deraf, at samme Filtrat kun farvedes ganske svagt af Svovlbrinte (jvfr. S. 41, Anm.). Herved overser jeg ingenlunde, at dette ikke er et uimodsigeligt Bevis for, at det sorte Produkt indeholder færdigt dannet Chlorammonium; det er jo tænkeligt, kan der siges, at det tilsatte Vand sonderdeler det sorte Produkt, saa at der dannes Chlorammonium og det samme sorte Bundfald, som Ammoniak ellers frembringer med Kvægsølvforchlorid. Men overfor den Kjendsgjerning, at det sorte Produkt indeholder frit Kvægsølv og følgelig ikke kan være en Forchloridforbindelse, vilde Antagelsen af en saadan Sonderdeling dog, i Sammenligning med min ganske simple Tydning af Reaktionen, forekomme mig at være et mindre heldigt Forsøg paa at

opretholde en formentlig Forbindelse og i alt Fald blive Svar skyldig paa, hvad denne mindre kvægsølvholdige Forbindelse da er for noget.

I Henhold til foranstaaende og hvad der ellers vides om Kvægsølvets Tilbøjelighed til at danne Amidforbindelser el. desl., antager jeg derfor, at det sorte Produkt opstaar ved, at $Hg_2 Cl_2 + N_2 H_6$ omsættes til $NH_4 Cl + Hg + Hg H_2 NCl$, d. e., paa samme Maade som ved Dannelsen af Ammoniakbundfaldet, og at der altsaa kun er den Forskjel imellem de to Produkter, at det ene indeholder det dannede Chlorammonium, medens det andet er frit derfor, efterdi Vandet opløste det. — At Omsætningen forøvrigt gaar langsomt for sig ad den tørre Vej, kan ikke være paafaldende; thi Kvægsølvforchloridet danner efter Tørringen for en stor Del kun et klumpet Pulver, og da det tilmed ligger stille under Forsøget, kan det vanskeligt gjenstrænges af Ammoniaken.

Skal det sorte Produkt imidlertid med Rette kunne anses for en saadan Blanding, maa dets øvrige Egenskaber og Forhold selvfølgelig staa i Samklang dermed. Det følgende vil vise, at dette er Tilfældet. Næmlig:

At det udvikler Ammoniak ved Henliggen i Luften, skyldes Indvirkningen af det frie Kvægsølv paa dets andre to Blandingsdele, og da især paa Chlorammoniumet, hvormed det under Medvirkning af Luftens Ilt danner Kvægsølvforchlorid m. m. (s. S. 41, Anmærkning), Ammoniak og Vand. En saadan Reaktion kan maaske strax synes noget paafaldende, men at den kan foregaa, ja endog ret let, kan man overtøyd sig om ved i en Porcellænmorter at sammenrive rent Kvægsølv og tørt Chlorammonium. Ammoniaken mærkes da snart. Dækkes Morteren f. Ex. med en Glasplade, paa hvis Underside de sædvanlige Prøvepapirer ere hæftede ved et Par Draaber Vand, træder den alkaliske Reaktion frem efter et Par Øjeblikke, og efter rolig Henstand i en Times Tid kan Ammoniaken tydelig lugtes, naar Pladen tages af. Efter et Par Dages Forløb bliver Udviklingen

vel svagere, men ved ny Udrivning af Blandingen bliver den atter stærkere. — At Kvægsølvet ogsaa kan frembringe fri Ammoniak ved Indvirkning paa det sorte Produkts anden Blandingsdel: Mercuriammoniumchloridet, er allerede omtalt S. 34, men dets Virkning paa dette er dog kjendeligt svagere end paa Chlorammoniumet.

Derved, at det frie Kvægsølv paa saadan Maade kan gaa over i bunden Form¹⁾, forstaas nu ogsaa, at det sorte Produkt

- 1) Hvad der i det hele dannes ved Henstand af en pulverformig Blanding af Kvægsølv og Chlorammonium under Luftens Adgang, er ikke let at afgjøre, men af det følgende fremgaar, at foruden Ammoniak og Vand dannes der i det mindste Kvægsølvforchlorid og Mercuriammoniumchlorid eller en lignende Forbindelse, — det første vel efter Reaktionen: $2Hg + 2NH_4Cl + O = Hg_2Cl_2 + 2NH_3 + H_2O$, og det sidste maaske ved, at en Del af Forchloridet atter omsættes med noget af Ammoniak (S. 40), eller maaske direkte efter Reaktionen: $Hg + NH_4Cl + O = HgH_2NCl + H_2O$. For Dannelsen af disse Forbindelser, hvoraf Forchloridet maa anses for den langt overvejende, taler følgende:

Jeg lod det graa Pulver, som var erholdt ved Sammenrivning i en Porcellænmorter af omtrent 2 Dele rent Kvægsølv og 1 Del Chlorammonium, henstaa løst tildækket i henved 14 Dage ved almindelig Temperatur. Det blev i den Tid af og til paany udrevet. Jeg tilsatte derpaa koldt Vand, filtrerede og vaskede med koldt Vand, for at bortskaffe uforandret Chlorammonium. Skjønt det hele kun udgjorde et Par Gram, og Udvaskningen fortsattes langt ud over, hvad der ellers vilde være nødvendigt for at opløse en saa ringe Mængde Chlorammonium, vedblev Vaskevandet dog at give Reaktion med salpetersurt Sølvilte, ligesom det ogsaa antog et brunligt Skær ved Svovlbrinte. Disse Reaktionen kunne ikke skyldes Kvægsølvforchlorid, efterdi det er uopløseligt, og heller ikke Kvægsølvvechlorid, efterdi det er saa let opløseligt, at det forlængst maatte være vasket bort. En Del af det saaledes udvaskede Pulver blev prøvet med stærk Kalilud. Det antog strax en sort Farve, hvilket tyder paa Kvægsølvforchlorid, og ved Opvarmning udviklede den alkaliske Blanding Ammoniak, samtidigt med, at Bundfaldet fik en noget lysere Tone, hvilket tyder paa Mercuriammoniumchlorid el. l. Den øvrige Del af det udvaskede Pulver blev derefter skyllet over i et Bægerglas og ved Slemning delt i en mørk Rest, som indeholdt en Del uforandret Kvægsølv, og en mælket Vædske, som ved Henstand afsatte et næsten hvidt Pulver i forholdsvis anseelig Mængde. En Del af dette blev ligesom før prøvet med stærkt Kali; det blev sort ligesom Kvægsølvforchlorid, og udviklede ved Opvarmningen Ammoniak ligesom Mercuriammoniumchlorid. En anden Del af det blev overgydt med Jodkalium; det antog

kan blive hvidt eller rettere lyst (S. 37, Anm.) ved Henstand under en Klokke med Svovlsyre; thi Reaktionen imellem dets Blandingsdele møder ingen Hindring, efterdi Ammoniaken optages af Svovlsyren lige saa hurtigt som den frigjøres, og Forholdet imellem dem er jo et saadant, at alt Kvægsølv kan blive bundet. Og det forstaas ligeledes, at Kvægsølvforchloridets udvaskede Ammoniakbundfald, som altsaa ikke indeholder Chlorammonium, maa i Modsætning til det sorte Produkt forblive mørkt under de samme Omstændigheder; det kan ikke blive hvidt, thi det frie Kvægsølv har ikke der Lejlighed til at fordampe (hvilket kunde ske under en Klokke med Guldchlorid), og det kan ikke engang blive gult, thi det indeholder dobbelt saa meget frit Kvægsølv, som der kan overføres i bunden Tilstand ved Mercuriammoniumchloridet alene (jvfr. S. 35).

At det sorte Produkts Vægttab i Luften er større end Kvægsølvforchloridets Vægtforøgelse i Ammoniaken (S. 38) finder sin simple Forklaring i, at der ikke blot bortgaar Ammoniak, men ogsaa fordamper Kvægsølv. Og det indses let, at det beror paa de nærmere Omstændigheder, hvor meget Vægttabet i det enkelte Tilfælde beløber sig til; thi efter Tykkelsen af Laget, som den anvendte Prøve danner, og Temperaturen, som den udsættes for, kan den ovenfor omtalte Reaktion imellem Chlorammoniumet og det frie Kvægsølv gaa for sig i forskjelligt Omfang, altsaa en forskjellig Mængde Kvægsølv gaa over i bunden Tilstand.

At den lyse Rest, som det sorte Produkt efterlader ved Udsættelse for Luften, indeholder en betydelig Mængde Kvæg-

en gulgrøn Farve ligesom Kvægsølvforchlorid. En tredie Del blev rystet fem Minuter med kold og temmelig svag Saltsyre (Vf. = 1,035), og Blandingen blev filtreret. Det klare Filtrat gav strax Bundfald med Svovlbrinte og indeholdt altsaa Kvægsølv, og det gav tydelig Udvikling af Ammoniak ved Opvarmning med stærkt Kali, baade alene og sammen med Svovlnatrium. Dette Forhold mod Saltsyren o. s. v. taler for, at Pulveret indeholder Mercuriammoniumchlorid el. l.

sølv under en anden Form end som Kvægsølvforchlorid, fremgaar deraf, at, naar den efter Udvaskning med Vand, for at befries for en mulig Rest af Chlorammonium, behandles med kold, temmelig svag Saltsyre (Vf. = 1,035), da opløses den for en stor Del deraf. Den hvide, uopløste Del forholder sig som Kvægsølvforchlorid. Opløsningen derimod gav stærkt, hvidt Bundfald med Ammoniak, stærkt, rødt Bundfald med Jodkalium, rigeligt Bundfald med Svovlbrinte og derefter Udvikling af Ammoniak ved Opvarmning med Natron. Alt dette tyder paa, at Pulveret indeholder Mercuriammoniumchlorid i anselig Mængde, og viser, hvor langt det er fra at være »rent Kvægsølvchlorüre«, som Rose mente (S. 37).

Med et saadant Indhold af Mercuriammoniumchlorid stemmer det fremdeles, at saavel det sorte Produkt som den lyse Rest kunne udvaskes meget længe, uden at Vaskevandet ophører at give Reaktion med salpetersurt Sølvilte; thi hin Forbindelse er, som bekjendt, ikke ganske uopløselig i Vand.

Rose anfører, at det sorte Produkt omdannes til Kvægsølvforchlorid ved Behandling med Saltsyre. Ogsaa dette stemmer med, hvad en saadan Blanding maa udvise; men Reaktionen bestaar ikke, som han mener, simpelt hen i, at Syren optager Ammoniakken og efterlader Chlorüret, men deri, at den opløser Mercuriammoniumchloridet, og at den saaledes dannede Tvechloridopløsning derefter med det frie Kvægsølv danner Kvægsølvforchlorid, som udskilles (jvfr. min Afhandling om Natronbundfaldet, S. 118). — Saaledes bliver ogsaa Omsætningen ved det sorte Produkts Opvarmning, hvorved der efter ham ligefrem skulde bortgaa Ammoniak og blive Forchlorid tilbage (s. ovfr. S. 37), mere sammensat, end han har ment.

Oxalsurt Kvægsølvforiltes Ammoniakbundfald.

Til Fremstillingen af dette Bundfald har jeg anvendt oxalsurt Kvægsølvforilte, som, naar ikke anderledes er bemærket, var tilberedt ved Bundfældning af en fortyndet Opløsning af salpetersurt Kvægsølvforilte med en Opløsning af fri Oxalsyre. Det hvide Bundfald blev strax efter Udvaskningen sønderdelt ved Ammoniak i Overskud, og efter kort Henstand blev det sortegraa Produkt omhyggeligt udvasket.

Forinden jeg omtaler dets Forandring ved Udsættelse for Luften, skal jeg meddele nogle Forsøg for Bestemmelsen af Forholdet mellem dets Bestanddele¹⁾.

Forholdet mellem Oxalsyren og Amidet eller den dertil svarende Ammoniak lod sig let bestemme. Det udvaskede Bundfald gav nemlig ved Omrystning med Svovlbrintevand i Over-

1) Harff (Archiv der Pharmacie, 1836, Bd. 5, S. 266) tillægger det Sammensætningen $N_2H_6 \cdot C_2O_3 + 3Hg_2O$, men efter Udfaldet af hans Analyse vilde en Formel med $4Hg_2O$ være lige saa berettiget. Ved direkte Bestemmelse af Ammoniaken og Kvægsølvet og Beregning af dem som oxalsur Ammoniak og Kvægsølvforilte fandt han nemlig af det første 6,41 pCt. og af det sidste 90,13 pCt. (efter Datidens Atomtal svarende til 2,06 Ammoniak og 86,7 Kvægsølv), men Forholdet derimellem er som $N_2H_6 \cdot C_2O_3$ til $3,6Hg_2O$. De manglende 3,46 pCt. anser han for Tab. — Med Henviisning til Kanes Undersøgelse af Chlorkvægsølvets Ammoniakbundfald, bemærker Berzelius (Årsberättelse 1837, S. 167), at dette og flere lignende af Harff undersøgte Bundfald formodentlig ere Amidforbindelser. At Harffs Formler sammesteds gjengives med $4Hg_2O$, er maaske kun en Trykfejl, men de omskrevne Formler indeholde dog ogsaa $8Hg$.

Souchay og Lenssen (Annalen der Chemie und Pharmacie, 1857, Bd. 103, S. 311) angive, at Sammensætningen er foranderlig og bl. a. afhængig af, hvormeget Ammoniak der tilsættes. De meddele dog kun Udfaldet af én Analyse, nemlig: 92,19 pCt. Kvægsølvforilte, 0,63 pCt. Ammoniak, 4,22 pCt. Oxalsyre og 2,96 pCt. Vand. Ammoniaken udgjør her knap en Trediedel af hvad der behøves til Mætning af Oxalsyren.

skud en Opløsning af neutral oxalsur Ammoniak. Det blaa Lakmospapir blev selvfølgelig strax rødt ved Svovlbrinten, men efter et Øjeblik's Udsættelse for Luften, hvorved Svovlbrinten gik bort, var det atter blaat. Curcumapapiret forandredes ikke. Heraf ses, at Bundfaldet, opfattet som en Amidforbindelse, indeholder $N_2 H_4$ mod $C_2 O_3$.

Forholdet mellem Oxalsyren og Kvægsølvet har jeg bestemt ved først at sønderdele oxalsurt Kvægsølvforilte (anvendt for lettere Dekomposition's Skyld i blot udvasket Tilstand, men derfor ogsaa i ubestemt Mængde) med Ammoniak, filtrere og udvaske, — derefter at sønderdele det erholdte Ammoniakbundfald med Svovlbrinte, filtrere og udvaske, — og derpaa at bestemme Oxalsyren i hvert af de to Filtrater. Jeg fandt, at det første, altsaa det ammoniakalske Filtrat, som blev afdampet, syret med Æddikesyre og bundfældet med Chlorcalcium o. s. v., gav ved Glødning af den saaledes erholdte oxalsure Kalk 0,482 Grm. Kalk, — og at det andet, altsaa det svovlbrinteholdige Filtrat, som blev afdampet, gjort alkalisk med Ammoniak, syret med Æddikesyre o. s. v., paa samme Maade gav 0,160 Grm. Kalk. Ved et andet, lignende Forsøg, til hvilket det oxalsure Kvægsølvforilte var fremstillet ved Bundfældning med normalt oxalsurt Kali, fik jeg paa samme Maade af de to Filtrater 0,219 Grm. og 0,076 Grm. Kalk. Disse Forsøg vise, at det første Filtrat bundfælder tre Gange saa meget Kalk, d. e., indeholder tre Gange saa meget Oxalsyre, som det andet, og deraf fremgaar, at Ammoniakbundfaldet opstaar af $4(Hg_2 O \cdot C_2 O_3)$, ved at $3C_2 O_3$ træde over til Ammoniakken, medens $C_2 O_3$ forbliver i Bundfaldet. Dette indeholder altsaa $8Hg$ mod $C_2 O_3$.

Efter det saaledes fundne Forhold mellem de tre Stoffer, $C_2 O_3 : N_2 H_4 : 8Hg$, skal Bundfaldet, saafremt det indeholder den halve Mængde af Kvægsølvet i fri Tilstand og for Resten slutter sig til de andre, ovenfor omtalte Bundfald, altsaa ved Siden af $4Hg$ indeholde Forbindelsen $3Hg O \cdot C_2 O_3 \cdot Hg N_2 H_4$. Men saa-

ledes er efter *Millon*¹⁾ det oxalsure Kvægsølvteilet Ammoniakbundfald netop sammensat. Da samme Forbindelse efter ham er vandfri, kommer det sorte Ammoniakbundfald med det anførte Blandingsforhold til at indeholde 91,3 pCt. Kvægsølv, og deraf Halvdelen 45,65 pCt. i fri Tilstand. At de ovennævnte Analyser (S. 44, Anm.) have givet noget mindre Kvægsølv, kan maaske bl. a. komme af, at det fra først af anvendte Foriltesalt har indeholdt noget Tveite.

Udsat for Luften paa samme Maade som de foregaaende Bundfald, skifter ogsaa dette lidt efter lidt Farve og bliver lyst. Men det er dog kun i overmaade tyndt udbredt Tilstand, at det bliver hvidt; paa sædvanlig Maade bliver det lysegult ved 100°, og lys brunlig gult ved almindelig Temperatur, og derfor naar Vægttabet, som det lider, heller ikke op til de ovennævnte 45,65 pCt. (jvfr. derom S. 26 og 32) Det havde efter et Par Maaneders Henliggen ved almindelig Temperatur tabt 37 pCt., og efter 3 Dage ved 100° tabt 40 pCt. Som det var at vente, efterlode de lyse Rester derfor ogsaa noget Kvægsølvforchlorid ved Behandling med Saltsyre. Forskjellen mellem Halvdelen af Bundfaldets hele Kvægsølv mængde og det fundne Vægttab er altsaa, og navnlig ved almindelig Temperatur, kjendeligt større end ved de andre i det foregaaende omhandlede Bundfald, ja man maa vel sige saa stor, at man kunde være betænkelig ved at tyde Bnddfaldets hele Forhold paa den anførte Maade, dersom man ikke havde Erfaringerne fra hine Bundfald, og deriblandt hvad der er meddelt S. 32 o. flg., at støtte sig til. Men med dem for Øje kan der formentlig ikke være Tvivl om, at den Tydning, jeg har givet af det, er rigtig, og at Forskjellen kun skyldes, at ved

1) *Annales de chimie et de physique*, 1846, T. 18, pag. 410.

Efter *Harff* (det anf. St., S. 229) skulde dets Sammensætning være $N_2 H_6 \cdot C_2 O_3 + 3HgO$. Denne Formel kræver 79,6 pCt. Kvægsølv (Analysen gav ham kun 76,9 pCt.; han har ogsaa her et Tab af 4,17 pCt.), *Millon's* derimod 84,03 pCt

et Bundfald gaar det frie Kvægsølv i noget større Mængde over i bunden Tilstand end ved et andet.

Af hvad jeg ovenfor har meddelt, fremgaar, at de sortegraa eller sorte Bundfald, som de her undersøgte Kvægsølvforiltesalte danne med Ammoniak i Overskud,

1. afgive i aaben Luft og under Omstændigheder, hvor de ikke kunne antages at lide chemisk Sønderdeling, henved Halvdelen af deres Kvægsølv i dampformig og fri Tilstand, og at de paa Grund deraf miste den mørke Farve;
2. at de fra først af indeholde lige saa meget frit som bundet Kvægsølv (S. 26 og 32), men at under deres Henliggen gaar noget af det første over i bunden Tilstand (jvfr. S. 41);
3. at de hvide eller lyse Forbindelser, som blive tilbage, efterat det frie Kvægsølv er fordampet, stemme overens med Kvægsølvteiteltesaltene's Ammoniakbundfald;
4. at de sorte Bundfald følgelig ikke, som hidtil almindeligt antaget, ere eller indeholde Mercuroammoniumforbindelser, men ere Blandinger af frit Kvægsølv og Mercuriammoniumforbindelser el. desl., nemlig:

Nitratets Bundfald af:	$3Hg$	og	$Hg N_2 H_4 \cdot 2Hg O \cdot N_2 O_5$
			eller $2(Hg H_2 N \cdot NO_3) \cdot Hg O$;
Sulphatets	"	"	$4Hg$ " $Hg N_2 H_4 \cdot 3Hg O \cdot S O_3$
			eller $(Hg H_2 N)_2 S O_4 \cdot 2Hg O$;
Chlorürets	"	"	Hg " $Hg H_2 N Cl$;
Oxalatets	"	"	$4Hg$ " $Hg N_2 H_4 \cdot 3Hg O \cdot C_2 O_3$
			eller $(Hg H_2 N)_2 C_2 O_4 \cdot 2Hg O$;

og endvidere:

5. at det sorte Bundfald, som Kane har fremstillet ved ufuld-

stændig Bundfældning af Nitratet med Ammoniak og anset for en bestemt Forbindelse, ligeledes er en Blanding, som indeholder frit Kvægsølv, men for Resten er forskjellig fra den ovenfor (4) anførte (S. 24, Anmærkn.);

6. at R o s e s saakaldte »Kvægsølvchlorüre-Ammoniak«, som er fremstillet af de vandfrie Stoffer, er det samme som Kvægsølvforchloridets Ammoniakbundfald, kun at det tillige indeholder Chlorammonium (S. 35).
-