

# Zur Kenntnis der Quecksilberamidoverbindungen

von

Dr. techn. **Hugo Fürth.**

Aus dem Laboratorium für analytische Chemie an der k. k. technischen Hochschule in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. October 1902.)

## I.

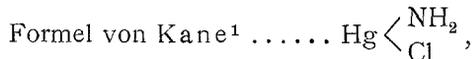
Die Frage der Constitution der Quecksilberamidoverbindungen hat in den letzten Jahren zu lebhaften wissenschaftlichen Auseinandersetzungen geführt. Trotzdem sind bis heute die Ansichten noch nicht geklärt, und in verschiedenen Lehrbüchern findet man keineswegs übereinstimmende Formeln für diese Körperklasse verzeichnet.

Die vorliegende Arbeit bringt theils neues Material zur Erörterung der Constitutionsfrage, theils bereichert sie das Gebiet der Quecksilberamidoverbindungen durch eine neue Reactionsreihe.

Aus der großen Zahl der ammoniakalischen Quecksilberverbindungen kommen für diese Arbeit nur folgende in Betracht: der unschmelzbare und der schmelzbare Präcipitat, die Millon'sche Base und ihre Salze.

Für diese Körper sind folgende Formeln gebräuchlich:

a) Für den unschmelzbaren Präcipitat.



später vertreten von Hofmann und Marburg;<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Kane, Liebig's Ann., 18, 294; Pogg. Ann., 42, 367. — Phil. Mag., 8, 495, 11, 428, 11, 504.

<sup>2</sup> Hofmann und Marburg, Liebig's Ann., 305, 195.

Formel von Rammelsberg<sup>1</sup> . . . . .  $\text{NHg}_2\text{Cl}.\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  
 später vertreten von Pesci;<sup>2</sup>

Mercuriammoniumformel . . . . .  $\text{NHgH}_2.\text{Cl}$ .

b) Für den schmelzbaren Präcipitat.

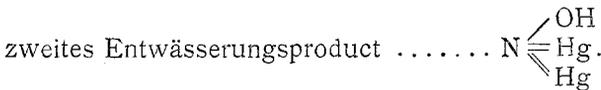
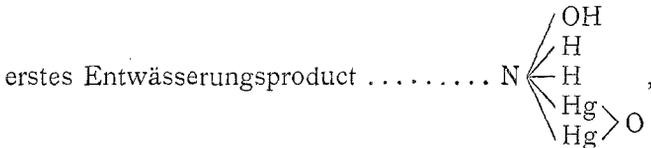
Ältere Formel . . . . .  $\text{Hg} \begin{matrix} \text{NH}_3\text{Cl} \\ \text{NH}_3\text{Cl}' \end{matrix}$

Formel von Rammelsberg (später vertreten  
 von Pesci) . . . . .  $\text{NHg}_2\text{Cl}.\text{3NH}_4\text{Cl}$

von Hofmann und Marburg vertretene  
 Formel . . . . .  $\text{HgCl}_2.\text{2NH}_3$ .

c) Für die Millon'sche Base (und ihre Entwässerungs-  
 producte).

Formeln nach Hofmann und Marburg:



Formeln von Rammelsberg (später vertreten von Pesci):

Base . . . . .  $\text{NHg}_2\text{OH}.\text{2H}_2\text{O}$ ,

erstes Entwässerungsproduct . . . .  $\text{NHg}_2\text{OH}.\text{H}_2\text{O}$ ,

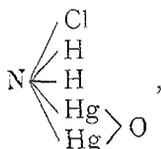
zweites Entwässerungsproduct . . .  $\text{NHg}_2\text{OH}$ .

<sup>1</sup> Rammelsberg, Journ. f. prakt. Chemie, 1888.

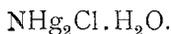
<sup>2</sup> Pesci, Gazz., 19, 509; 20, 485.

d) Für die Salze der Millon'schen Base.

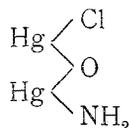
Formel nach Hofmann und Marburg (für das Chlorid)



Formel von Rammelsberg-Pesci:



Außerdem gebräuchlich die Formel:



## II.

Um einen Beitrag zur Constitutionsbestimmung der Präcipitate und der Millon'schen Base und ihrer Salze zu liefern, wurde die Einwirkung von Jodäthyl auf diese Körper studiert. Ähnliche Versuche, wenn auch zu einem anderen Zwecke, wurden bereits von Sonnenschein<sup>1</sup> und Enns<sup>2</sup> ausgeführt; allein sie sind für die Entscheidung der Constitutionsfrage aus zwei Gründen nicht zu benützen:

1. weil sie unter Druck ausgeführt wurden, was tiefgehende Veränderungen in der Reactionsmasse nicht ausschließt;

2. weil bei den Versuchen immer Wasser zugegen war, welches bei höherer Temperatur zersetzend auf den Präcipitat einwirkt.

Die in dieser Arbeit beschriebenen Versuche wurden daher so geleitet, dass  $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$  ohne Hinzugabe von Wasser und bei gewöhnlichem Druck auf den betreffenden Körper einwirken gelassen wurde.

<sup>1</sup> Sonnenschein, Liebig's Ann., 101.

<sup>2</sup> Enns, Dissertation, Dirschau, 1884.

### Einwirkung von Jodäthyl auf unschmelzbaren Präcipitat.

Der Versuch wurde einmal mit Überschuss von  $C_2H_5J$ , ein zweitesmal mit Überschuss an Präcipitat vorgenommen; es ergab sich im wesentlichen in beiden Fällen dasselbe Resultat.

Es wurden 20 g Präcipitat mit ungefähr 24 g  $C_2H_5J$  (= 2 Mol.) in einem Kolben gemengt und am Rückflusskühler der Temperatur des siedenden Wassers ausgesetzt. Die Masse wurde zuerst gelb, im Verlaufe des Processes durch ausgeschiedenes  $HgJ_2$  roth, und am Ende der Reaction hatte die ganze Masse eine gleichmäßig braune Farbe.

Um nun die Äthylaminverbindungen, die sich etwa gebildet hatten, in Lösung zu bringen, wurde die braune Masse mit  $HCl$  extrahiert. Lässt man den salzsauren Auszug stehen, scheiden sich schöne gelbe Nadeln aus, die sich aber nicht zur Analyse eignen, da sie sich an der Luft sofort unter Ausscheidung von  $HgJ_2$  zersetzen. Sie zeigen keine Ammoniak- oder Aminreaction.

Die von den Krystallen abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit  $NaOH$  und  $Na_2S$  versetzt, destillirt und die entweichenden, ammoniakalisch riechenden Dämpfe wurden in Salzsäure aufgefangen. Behufs Trennung der salzsauren Amine von eventuell vorhandenem Salmiak (entstanden aus unverändert gebliebenem Präcipitat) wurde der Trockenrückstand, der beim Eindampfen des Destillates hinterblieb, zuerst mit absolutem Alkohol, dann mit Alkohol-Äther-Gemisch behandelt, bis bei der Lösung kein Rückstand blieb. Dann wurde mit  $PtCl_4$  gefällt, der Niederschlag gesammelt und der  $Pt$ -Gehalt bestimmt:

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für primäre Amine
	I	II	
Pt. . . . .	38·65	38·71	39·00

Es war übrigens schon vor der quantitativen Analyse auf qualitativem Wege die Anwesenheit von primären Aminen durch die Hofmann'sche Isonitrilreaction, sowie nach Behandlung mit  $HNO_3$  durch die Lieben'sche Alkoholreaction nachgewiesen worden.

Es ist noch zu erwähnen, dass der Rückstand vom salzsauren Auszug aus goldgelben Krystallen bestand, die nicht weiter analysiert wurden. Denn für den Zweck der Arbeit genügte es, zu wissen, dass hauptsächlich primäres Amin entstanden ist. Wenn sich nebenbei vielleicht Verbindungen höherer Amine gebildet haben, wäre das immerhin dadurch möglich gewesen, dass überschüssiges  $C_2H_5J$  auf primäres Amin eingewirkt hat.

### Einwirkung von Jodäthyl auf den schmelzbaren Präcipitat und auf die Salze der Millon'schen Base.

Beide Reactionen verlaufen ziemlich ähnlich der eben beschriebenen und lassen ebenfalls die Bildung von primärem Amin constatieren.

Beim Versuche mit schmelzbarem Präcipitat:

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet
Pt.....	38·70	39·00

Beim Versuche mit dem Chlorid der Millon'schen Base:

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet
Pt.....	38·68	39·00

Bei einigen dieser Versuche wurde die feste Reactionsmasse, (ohne erst mit Salzsäure auszulaugen,) direct mit NaOH und  $Na_2S$  versetzt und durch Destillation von den Aminen befreit.

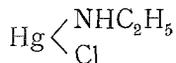
### Constitution der Präcipitate der Millon'schen Base und ihrer Salze.

Wie bereits in der Einleitung zu dieser Arbeit erwähnt wurde, bewegt sich der Streit über die Constitution der ammoniakalischen Quecksilberverbindungen hauptsächlich zwischen den Ansichten von Rammelsberg und Pesci einerseits und jenen von Hofmann und Marburg anderseits. Die beiden

letztgenannten Forscher treten auch für die von Kane aufgestellte Amidformel für den unschmelzbaren Präcipitat ein.

Die Resultate der in dieser Arbeit ausgeführten Jodäthylversuche sprechen ebenfalls für die Anwesenheit einer Amidogruppe, beziehungsweise für die Thatsache, dass das Hg nur mit einer Valenz an den Stickstoff gebunden ist. Durch die Formel des unschmelzbaren Präcipitates von Rammelsberg-Pesci wäre die Entstehung von primärem Amin nicht zu erklären. Die Bedenken gegen die Doppelsalz-Formulierung des unschmelzbaren Präcipitates können außerdem noch auf zwei Thatsachen gestützt werden, die ebenso wie die Jodäthylversuche für die Formel  $\text{Hg} \left\langle \begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \text{Cl} \end{array} \right.$  sprechen, und zwar:

1. ist es Köhler<sup>1</sup> gelungen, substituierten unschmelzbaren Präcipitat herzustellen, dessen Formel

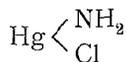


ein Analogon in der Doppelsalz-Formulierung nicht zulässt;

2. spricht meiner Ansicht nach mehr als alles andere für die von Hofmann und Marburg verfochtene Constitution eine Arbeit von Schwarzbach,<sup>2</sup> die merkwürdigerweise bis jetzt noch nicht als Argument ins Feld geführt wurde.

Schwarzbach fand nämlich, dass bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf unschmelzbaren Präcipitat Acetamid gebildet wird. Die Entstehung des Acetamides, die bei Annahme der Amidformel nothwendig erscheint, ließe sich mit Hilfe der Doppelsalzformel nicht gut erklären.

Aus all diesen Gründen glaube ich, dass die Schreibweise

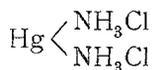


für den unschmelzbaren Präcipitat die richtige ist, denn auch die erwähnte Mercuriammoniumformel ist mit den Jodäthylversuchen nicht in Einklang zu bringen.

<sup>1</sup> Köhler, Berl. Berichte, 12, 2208, 2323.

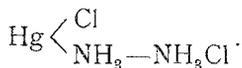
<sup>2</sup> Schwarzbach, Berl. Berichte, 8, 1234.

Was den schmelzbaren Präcipitat betrifft, würde die Bildung von primärem Amin bei der Reaction mit  $C_2H_5J$  für die Formel



sprechen.

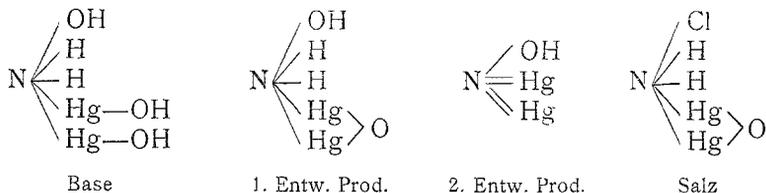
Es wäre aber wohl auch möglich, dass dem schmelzbaren Präcipitat folgende Formel zukommt:



Durch diese Formel würde bei Annahme der Kane'schen Schreibweise für den unschmelzbaren Präcipitat, dessen Umwandlung in den schmelzbaren durch Kochen mit  $NH_4Cl$ -Lösung am besten erklärt werden.

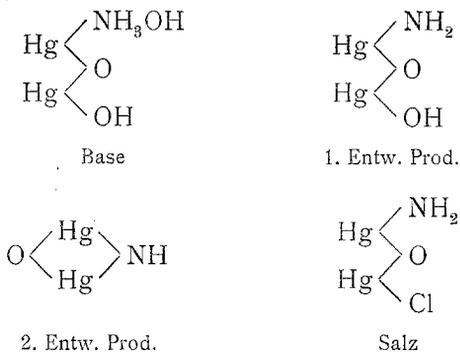
Was nun die Millon'sche Base und ihre Salze anbelangt, kann ich mich für die Formeln von Rammelsberg-Pesci schon auf Grund der Resultate der Jodäthylversuche nicht entscheiden.

Aber auch die Theorie von Hofmann und Marburg scheint mir, selbst wenn ich von den Jodäthylversuchen absehe, nicht einwandfrei. Diese beiden Forscher haben folgende Formelreihe aufgestellt:



Hiezu ist zu bemerken: Das erste Entwässerungsproduct reagiert noch ziemlich stark basisch, während das zweite den basischen Charakter bereits verloren hat. Da im ersten Entwässerungsproducte kein an Hg gebundenes OH vorhanden ist, muss angenommen werden, dass Hofmann und Marburg den basischen Charakter auf das an N gebundene OH zurückführen. In diesem Falle wäre aber nicht einzusehen, warum nicht auch das zweite Entwässerungsproduct basisch reagieren sollte, da es ja ebenfalls ein an N gebundenes OH enthält.

Die Erklärung wird viel leichter, wenn wir annehmen, dass die basische Wirkung auf den an Hg gebundenen OH-Gruppen beruht, welche thatsächlich, wie bereits Pesci<sup>1</sup> erwähnt, einen ausgesprochen basischen Charakter besitzen (Hinweis auf das Phenylmercurihydrat). Diese Annahme führt zu folgender Formelreihe:



Diese Art der Formulierung scheint mir ungezwungen die Thatsache zu erklären, dass das zweite Entwässerungsproduct der Millon'schen Base nicht mehr basisch reagiert. Sie vermeidet es gleichzeitig, das Wasser von der eigentlichen Constitutionsformel zu trennen, trägt also auch nicht den von Hofmann und Marburg gerügten Fehler der Rammelsberg-Pescischen Formeln an sich. Die Salze sind in einigen Büchern und Abhandlungen analog dieser Formelreihe geschrieben, aber für die Base und ihre Entwässerungsproducte fand ich die Schreibweise noch nirgendwo consequent durchgeführt.

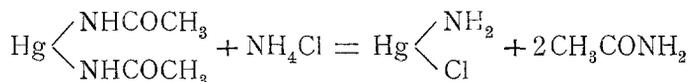
### III.

#### Versuche mit Quecksilberacetamid. (Eine neue Reihe von Reactionen zur Herstellung der Millon'schen Base und ihrer Salze.)

Eine wässrige Lösung von Quecksilberacetamid<sup>2</sup> gibt mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$  einen Niederschlag. Unter der Annahme, dass der hiebei vor sich gehende Process nach der Gleichung

<sup>1</sup> Pesci, Zeitschr. für anorg. Chemie, 21, 370/71.

<sup>2</sup> Strecker, Jahresberichte, 1857, S. 341. — Markownikoff, Jahresberichte, 1863, S. 325. — Kieseritzki, Beilstein, Supl. zu Bd. II, S. 453. — Ley und Kissel, Berl. Berichte, 32, 1358.



verläuft, wollte ich durch Fällung mit  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  das dem un-  
schmelzbaren Präcipitat analoge Product  $\text{Hg} \begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \text{NO}_3 \end{matrix}$  herstellen.  
Der Versuch hat zu einem anderen, jedoch nicht minder inter-  
essanten Ergebnisse geführt.

### Fällung von Quecksilberacetamid mit Ammoniumchlorid.

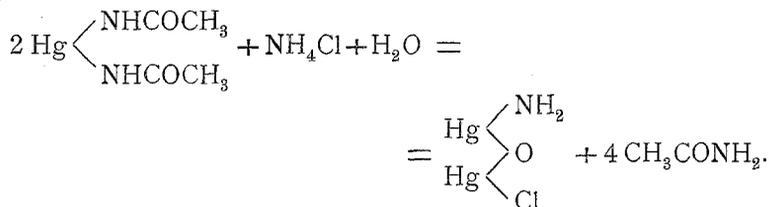
Den Gewichtsverhältnissen der aufgeschriebenen Gleichung  
entsprechend, wurde auf eine gewogene Menge Quecksilber-  
acetamid eine solche Gewichtsmenge  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (beide in wässriger  
Lösung) einwirken gelassen, dass das erstere im Überschusse  
war. Wäre die Reaction, wie erwartet wurde, vor sich gegangen,  
hätte das Filtrat vom Niederschlage keine Chlorreaction, wohl  
aber Hg-Reaction zeigen müssen. Es war aber das gerade  
Gegentheil der Fall. Eine quantitative Bestimmung des Cl im  
Filtrate ergab, dass genau auf zwei Molecüle Quecksilberacet-  
amid ein Molecül  $\text{NH}_4\text{Cl}$  verbraucht wurde.

Der erhaltene Niederschlag zeigte zwar äußerlich die  
weiße Farbe und das sonstige Aussehen des un-  
schmelzbaren Präcipitates, aber schon beim Trocknen auf der Thonplatte  
zeigte er ein von diesem abweichendes Verhalten, indem er  
eine schwach gelbliche Farbe annahm. Nach dem Trocknen  
über Schwefelsäure im Vacuum lieferte er beim Erhitzen im  
Glühröhrchen u. a. auch Wassertropfen, die beim Erhitzen  
des un-  
schmelzbaren Präcipitates nicht entstehen. Alle diese  
Thatsachen ließen darauf schließen, dass das Chlorid der  
Millon'schen Base entstanden sei, was durch die Quecksilber-  
bestimmung bestätigt wurde. Diese ergab folgendes Resultat:

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet
	I	II	
Hg . . . .	85·42	85·60	85·65

Der Process der Einwirkung von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  auf  $\text{Hg}(\text{NHCOCH}_3)_2$  geht also nicht, wie erwartet wurde, sondern nach folgendem Schema vor sich:



Auf diese Weise ist also das Chlorid der Millon'schen Base durch directe Fällung darstellbar; bis jetzt wurde es entweder aus der Base durch Behandeln mit verdünnter Salzsäure oder aus den Präcipitaten durch Kochen mit Wasser dargestellt.

Es wurden nun noch analoge Versuche mit  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $\text{NH}_3$ , sowie mit  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$  vorgenommen.

#### Einwirkung von Ammoniumnitrat auf Quecksilberacetamid.

Der Versuch wurde so wie bei  $\text{NH}_4\text{Cl}$  durchgeführt; die Fällung wird erst durch Erwärmen vollständig. Es entsteht das Nitrat der Millon'schen Base; die Analysenresultate sind conform den Angaben bei Hofmann und Marburg nicht so genau wie beim Chlorid, da der Körper beim Waschen zum geringen Theile Zersetzung erleidet.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet
	I	II		
Hg . . . .	80·52	80·61		80·90

#### Fällung von Quecksilberacetamid mit wässrigem Ammoniak.

Es entsteht ein gelber Niederschlag, der sich erst nach 12 bis 24 Stunden gut absetzt, aber auch dann noch die Neigung zeigt, colloidal durchs Filter zu gehen.

Beim Erhitzen des Niederschlages mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung wird  $\text{NH}_3$  frei; beim Trocknen auf der Thonplatte zieht der Körper lebhaft  $\text{CO}_2$  aus der Luft an (mit  $\text{HCl}$  erfolgt dann lebhaft

Gasentwicklung); beide Thatsachen sprechen für die stark basische Natur des Niederschlages.

Zur Identificierung der Base wurde der Niederschlag mit verdünnter  $\text{HNO}_3$  behandelt und das erhaltene Salz wurde analysiert:

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für das Nitrat der Millon'schen Base
	I	II	
Hg . . . .	81·30	81·41	80·90

Es war also thatsächlich die Millon'sche Base entstanden.

#### Fällung von Quecksilberacetamid mit salzsaurem Anilin.

Lässt man auf eine überschüssige Menge von Quecksilberacetamid Anilinchlorhydrat einwirken, entsteht zuerst eine gelbe Fällung, welche in einem Überschusse von salzsaurem Anilin löslich ist; auf Zusatz einer weiteren Menge von Anilinchlorhydrat entsteht dann ein weißer krystallisierter Niederschlag.

Es wurde zuerst der gelbe Niederschlag untersucht. Er wurde nach dem Fällen und Filtrieren zuerst auf der Thonplatte, dann über Schwefelsäure getrocknet. Beim Erhitzen im Glühröhrchen hinterbleibt ein kohligter Rückstand.

Zur Analyse wurde das Product in Schwefelsäure gelöst. Die elektrolytische Quecksilberbestimmung führte zu keinem Resultat, wahrscheinlich infolge eines gleichzeitig verlaufenden Oxydationsprocesses des Anilins. Die gewichtsanalytische Bestimmung ergab folgende Resultate:

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für
	I	II	III	
Hg . . . . .	72·95	72·89	73·02	$\begin{array}{l} \text{Hg} \left\{ \begin{array}{l} \text{NHC}_6\text{H}_5 \\ \text{O} \\ \text{Cl} \end{array} \right. \\ \text{Hg} \end{array}$
				73·66

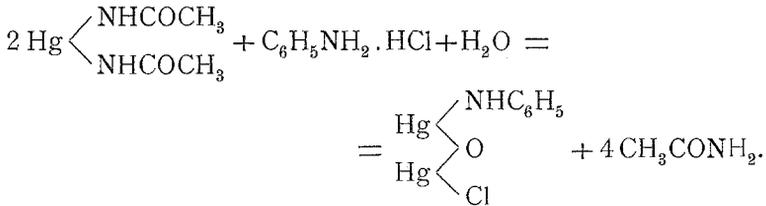
Die Analyse ergibt also, dass thatsächlich das zu erwartende phenylsubstituierte Chlorid der Millon'schen Base entstanden ist.

Es wurde außerdem noch eine Cl-Bestimmung vorgenommen, welche die Resultate der Hg-Bestimmung bestätigte.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet
	I	II	
Cl . . . . .	6·16	6·09	6·40

Der Process verläuft also nach folgendem Schema:



Dieses so entstandene Product ist besonders deshalb von Interesse, weil seine Existenz gegen die von Rammelsberg und Pesci verfochtenen Formeln der Millon'schen Base und ihrer Salze spricht, denn die Formel  $\text{NH}_2\text{Hg}_2\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$  lässt ein Product von der eben beschriebenen Zusammensetzung nicht zu.

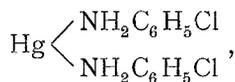
Es wurde nun auch die Analyse des durch Überschuss von Anilinchlorhydrat erhaltenen krystallisierten Körpers ausgeführt. Der Niederschlag wurde erst auf der Thonplatte, dann über Schwefelsäure getrocknet. Er ist in heißem Wasser, in Alkohol und Säuren leicht löslich.

Die Hg-Bestimmung ergab folgende Resultate:

In 100 Theilen:

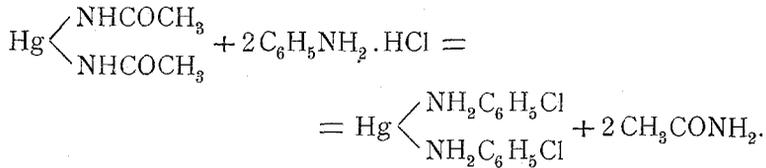
Hg . . . . .	43·42	43·70	43·51
--------------	-------	-------	-------

Diese Resultate stimmen sehr genau auf den phenylsubstituierten schmelzbaren Präcipitat von der Formel:



dem ein Hg-Gehalt von 43·67% entspricht. Die Beschreibung dieses Körpers in Gmelin's Handbuch der organischen Chemie

passt auch thatsächlich vollständig auf den erhaltenen Körper. Die Reaction geht nach folgender Gleichung vor sich:



### Fällung von Quecksilberacetamid mit Mercurhydrat.

Bei den qualitativen Reactionen, die mit  $\text{Hg}(\text{NHCOCH}_3)_2$  versucht wurden, wurde auch mit  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$  ein Niederschlag erhalten, der anfangs weiß war, später gelblichgrün wurde.

Die Untersuchung dieses Körpers hat in gewisser Hinsicht zur Kenntniss der Fällungen des  $\text{Hg}(\text{NHCOCH}_3)_2$  wesentlich beigetragen.

Das Product zeigt folgende Eigenschaften:

Mit Ammoniak schwärzte es sich, woraus auf die Anwesenheit des Hg in Mercuriform geschlossen werden konnte.

Im Glühröhrchen erhitzt, wurden braune Salpetersäuredämpfe entwickelt.

Mit  $\text{Na}_2\text{S}$  und  $\text{NaOH}$  trat keine  $\text{NH}_3$ -Entwickelung auf.

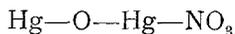
Es wurde außerdem nachgewiesen, dass auch Hg in Mercuriform in der Verbindung vorhanden sei.

Die Analysen gaben folgende Resultate:

In 100 Theilen:

Hg . . . . .	83·39	83·61	83·54
N . . . . .	2·95	3·06	
$\text{NO}_3$ . . . . .	12·68	12·71	
Hg als Oxydul . . . . .	41·50	Hg als Oxyd . . . . .	41·63.

Diese Zahlen entsprechen genau der Zusammensetzung



mit folgenden Analysenzahlen:

In 100 Theilen:

Hg . . . . .	83·68	N . . . . .	2·93
$\text{NO}_3$ . . . . .	12·97		

$$\left. \begin{array}{l} \text{Hg als Oxydul} \\ \text{Hg als Oxyd} \end{array} \right\} 41 \cdot 83.$$

Ein Körper von der gleichen procentischen Zusammensetzung wurde bereits von Kane und Maignac (siehe Gmelin's Handbuch) dargestellt, doch stimmt er in einzelnen seiner Eigenschaften nicht mit dem von mir erhaltenen überein.

Da aus den Versuchen mit Quecksilberacetamid hervorging, dass es sich in wässriger Lösung so wie HgO verhält (es liefert mit  $\text{NH}_3$  die Millon'sche Base, mit  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  ihr Nitrat), so habe ich vermuthet, dass der mit  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$  dargestellte Körper auch aus HgO durch Einwirkung von  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ -Lösung erhalten werden könne. Da ich über eine derartige Reaction weder in Gmelin's, noch Dammer's Handbuch Näheres fand, führte ich diesen Versuch selbst aus.

Wenn man gelbes HgO in eine erwärmte Lösung von  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$  einträgt und kocht, wird das Oxyd immer lichter, und schließlich entsteht thatsächlich ein Körper, der nahezu dieselbe grünlichgelbe Farbe besitzt wie der aus  $\text{Hg}(\text{NHCOCH}_3)_2$  hergestellte.

Die Hg-Bestimmung lieferte das Resultat:

In 100 Theilen:

Hg . . . . . 83·54      83·63,

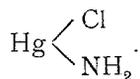
so dass wohl der Schluss gestattet ist, dass beide Körper identisch sind.

Die vorliegende Arbeit hat folgende Resultate ergeben:

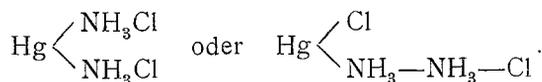
Die Jodäthylversuche sprechen dafür, dass in den besprochenen Verbindungen das Hg nur mit einer Valenz an den Stickstoff gebunden ist.

In dem Capitel über die Constitution dieser Verbindungen wurden die Gründe dargelegt, welche folgende Formeln am wahrscheinlichsten machen:

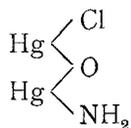
a) Für den unschmelzbaren Präcipitat:



b) Für den schmelzbaren Präcipitat:



c) Für die Salze der Millon'schen Base:



und analog für die Base selbst und ihre Entwässerungsproducte.

Im dritten Theile der Arbeit wurde eine neue Reaction beschrieben, die es möglich macht, die Millon'sche Base, ihre Salze, sowie substituierte Salze durch directe Fällung darzustellen.

Das letzte Capitel des dritten Theiles endlich zeigte mit besonderer Deutlichkeit, dass das Quecksilberacetamid in wässriger Lösung sich so verhält wie Quecksilberoxyd.