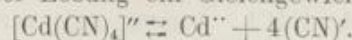


kadmiumcyanids kein Kadmiumhydroxyd fällt. Ihre geringe Konzentration genügt aber, um durch Schwefelwasserstoff sämtliches Kadmium als Sulfid zur Ausfällung zu bringen, da zwischen den  $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^-$ -Jonen und den Cd-Jonen der Lösung ein Gleichgewicht besteht:



Werden mithin die zunächst vorhandenen Kadmiumjonen durch Schwefelwasserstoff beseitigt, so dissoziiert zur Wiederherstellung des Gleichgewichts eine neue Menge der  $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^-$ -Jonen, bis schließlich alles Kadmium als Sulfid gefällt ist (vgl. S. 126). Man benutzt die Fällbarkeit des Kadmiums durch Schwefelwasserstoff aus kaliumcyanidhaltiger Lösung zu seiner Trennung vom Kupfer.

Die quantitative Bestimmung des Kadmiums geschieht in der Regel als Kadmiumoxyd oder als -sulfid.

## Quecksilber, Hg.

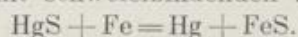
Atomgewicht 200.

Das Quecksilber findet sich in der Natur in geringer Menge in gediegenem Zustande, viel häufiger in Verbindungen, namentlich als Zinnober oder Quecksilbersulfid, HgS. Die wichtigsten Fundorte sind Idria in Krain, Almaden in Spanien, Kalifornien und Peru, in Deutschland findet es sich an einigen Orten der Pfalz. Das gediegene Quecksilber findet sich in Tropfenform eingesprengt in Gesteinen, auch der Zinnober kommt häufig eingesprengt oder als Anflug auf andern Gesteinen vor.

Zur Gewinnung des Quecksilbers aus dem Zinnober wird das Erz entweder für sich an der Luft erhitzt:



oder man erhitzt es mit schwefelbindenden Zuschlägen, wie Eisen:



Der Prozeß wird in Schachtöfen ausgeführt, aus denen das sich verflüchtigende Quecksilber in Kondensationsvorrichtungen destilliert, in denen es sich verflüssigt und aus denen es abfließt. In Idria bestehen die Kondensationsvorrichtungen aus einer Reihe miteinander verbundenen Kammern, in Spanien aus sogenannten Aludeln, kurzen, tönernen, bauchig erweiterten, ineinandergesteckten Röhren.

Das so gewonnene Rohmetall enthält meistens mechanisch beigemengte Verunreinigungen, von denen es durch Pressen durch Leder oder Leinwand befreit wird, und andere Metalle, die auf chemischem Wege oder durch Destillation entfernt werden. Die Reinigung auf chemischem Wege besteht in der Behandlung mit Oxydationsmitteln, die das Quecksilber als edleres Metall weniger angreifen als unedle Metalle. Kleinere Mengen reinigt man zweckmäßig, indem man sie im Schütteltrichter mit verdünnter Salpetersäure oder mit Eisenchloridlösung kräftig durchschüttelt, dann mit Wasser wäscht und trocknet. Die Reinigung durch Destillation ist nur im Vakuum eine vollständige, da unter gewöhnlichem Druck auch Unreinigkeiten mechanisch mitgerissen werden. Unreines Quecksilber ist daran kenntlich, daß es beim Schütteln an der Glaswand eine Haut bildet, oder beim Fließen über Schreibpapier graue Spuren zurückläßt. Das Quecksilber kommt



in eisernen Flaschen in den Handel und findet vielseitige Verwendung zur Darstellung physikalischer und chemischer Instrumente.

Das Quecksilber, das einzige, bei gewöhnlicher Temperatur flüssige Metall, war schon im Altertume bekannt, es erhielt im Mittelalter wegen seiner Beweglichkeit den Namen Mercurius, sein chemischer Name Hydrargyrum ist von *hýdōr* (Wasser) und *árgyros* (Silber) abgeleitet. Es ist von silberweißer Farbe, sein Schmelzpunkt liegt bei  $-39^{\circ}$ , sein Siedepunkt bei  $357^{\circ}$ , doch verdunstet es auch schon bei gewöhnlicher Temperatur, sein spezifisches Gewicht beträgt 13,6. Die Ausdehnung des flüssigen Quecksilbers durch die Wärme ist sehr regelmäßig, so daß es zur Herstellung von Thermometern sehr geeignet ist. Beim Erstarren kristallisiert es in regulären Oktaedern. Die Dampfdichte des Quecksilbers wurde zu etwa 200 gefunden (bezogen auf  $O_2=32$ ), und da sein Atomgewicht ebenfalls 200 beträgt, so besteht der Quecksilberdampf aus einatomigen Molekeln. Dieser Schluß ist durch das Verhältnis der spezifischen Wärmen des Quecksilberdampfs bei konstantem Druck und konstantem Volumen bestätigt worden (S. 164).

Im periodischen System gehört das Quecksilber zur zweiten Gruppe, und zwar bildet es das letzte Glied der Untergruppe Zink — Kadmium — Quecksilber, sein chemischer Charakter zeigt daher noch Beziehungen zu den andern Elementen dieser Reihe, aber auch sehr erhebliche Abweichungen. Während alle andern Glieder der zweiten Gruppe nur zweiwertige Ionen bilden, tritt das Quecksilber auch einwertig auf, es bildet also die Oxyde  $Hg_2O$  und  $HgO$ . Charakteristisch für das Quecksilber ist die geringe Neigung zur Ionenbildung, die es in seinen Halogenverbindungen zeigt, die in wässriger Lösung nur wenig dissoziiert sind. Mit dieser Eigenschaft als sehr schwache Elektrolyte hängt wohl auch ihre große Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln, wie Alkohol und Äther zusammen. Die Verbindungen des einwertigen Quecksilbers nennt man Merkuroverbindungen oder Quecksilberoxydulverbindungen, die des zweiwertigen Merkurverbindungen oder Quecksilberoxydverbindungen. Während die wässrigen Lösungen der Merkurisalze neben sehr viel undissoziierten Salz-molekeln die zweiwertigen Merkurionen  $Hg^{++}$  enthalten, bilden die Merkuroverbindungen keine einwertigen  $Hg^+$ -Ionen, sondern zweiwertige Doppelionen  $Hg_2^{++}$ , was sich daraus ergibt, daß sie das doppelte Molekulargewicht besitzen als ihnen nach der einfachen Formel zukäme. Demnach besitzen also die Merkursalze die Zusammensetzung  $Hg_2Cl_2$ ,  $Hg_2(NO_3)_2$  usw. Die Natur dieses Doppelions kann man sich so vorstellen, daß sich ein Quecksilberatom an das zweiwertige  $Hg^{++}$ -Ion anlagert:  $Hg + Hg^{++} = Hg_2^{++}$ . Nach dieser Auffassung wäre die Einwertigkeit des Quecksilbers nur eine scheinbare, so daß seine Ausnahmestellung gegenüber den andern Gliedern derselben Reihe des periodischen Systems verschwindet. Die Merkuro- und die Merkurionen zeigen ganz verschiedene Reaktionen, da die Salze beider Reihen sehr verschiedene Löslichkeiten besitzen. Durch Oxydationsmittel werden die Merkuroverbindungen leicht in Merkurverbindungen, diese durch Reduktionsmittel ebenso leicht in Merkuroverbindungen verwandelt. Die meisten Merkursalze sind im Gegensatz zu den Merkurverbindungen schwer löslich, die wässrigen Lösungen der Quecksilbersalze reagieren infolge hydrolytischer Spaltung sauer.



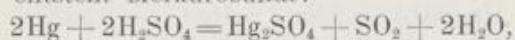
Die löslichen Quecksilberverbindungen sind für tierische und pflanzliche Organismen starke Gifte, sie wirken tödend auf alles lebende Protoplasma, in sehr geringer Konzentration reizend und entzündungserregend. Ihre zelltötende Wirkung wird zur Vernichtung parasitischer Lebewesen, besonders zur Abtötung von Bakterien benutzt. Mit Ausnahme des (praktisch ganz unlöslichen) Zinnobers besitzen sämtliche Quecksilberverbindungen eine außerordentlich starke antiseptische Wirkung, die natürlich bei den löslichen Salzen am größten ist. Es hat sich nun gezeigt, daß die desinfizierende Kraft der Merkurisalze nicht sowohl von der in Lösung befindlichen Quecksilbermenge, als von der Konzentration der Quecksilberjonen, also vom Dissoziationsgrade abhängt. Von den Halogensalzen ist das Merkurichlorid,  $\text{HgCl}_2$ , das in wässriger Lösung am stärksten dissoziierte und ihm kommt auch die stärkste desinfizierende Wirkung zu, während die komplexen Quecksilbersalze, deren Lösungen keine oder nur sehr wenig Quecksilberjonen enthalten, nur geringe Desinfektionskraft besitzen. In der medikamentösen Behandlung dient das metallische Quecksilber sowohl, als auch seine Salze, zur Bekämpfung der Syphilis. Das metallische Quecksilber ist an sich unwirksam, geht aber im Organismus in Verbindungen über, was um so leichter möglich ist, in je feinerer Verteilung es geboten wird. Daher wirken auch Quecksilberdämpfe in hohem Grade giftig und führen bei fortgesetztem Arbeiten mit metallischem Quecksilber, wie es in industriellen Betrieben vorkommt, zur chronischen Quecksilbervergiftung, die sich in Speichelfluß, Lockerung der Zähne, Geschwüren in der Mundhöhle usw. äußert. Die akute Quecksilbervergiftung ruft heftiges Erbrechen und blutige Darmentleerungen hervor. Auch in Wasser unlösliche Verbindungen, wie das Quecksilberoxyd, das Merkuriammoniumchlorid (*Hydrargyrum praecipitatum album*) und Kalomel dienen in Salbenform als Antiseptica und als reizende, resorptionsbefördernde Mittel in der Augenheilkunde, das Kalomel außerdem wegen seiner die Darmschleimhaut reizenden Wirkung als Abführmittel.

Das Quecksilber bildet mit den meisten andern Metallen Legierungen, die Amalgame genannt werden, und die je nach dem Verhältnis der beiden Metalle flüssig oder fest sind. Die Amalgamierung erfolgt sehr leicht mit Gold, Silber, Blei, Zink, Zinn, Wismut und mit den Alkalimetallen, während Eisen und Platin keine Amalgame bilden. Die Amalgamierung von Silber und Gold wird zur Gewinnung dieser Metalle benutzt, indem man sie aus ihren Erzen durch metallisches Quecksilber auszieht. Durch Hitze werden die Amalgame unter Verflüchtigung des Quecksilbers in ihre Bestandteile zerlegt, wovon bei der Feuerver Silberung und Feuervergoldung Gebrauch gemacht wird (s. dort). Zinnamalgam diente früher als Spiegelbelag, was seit einer Reihe von Jahren aus hygienischen Gründen verboten ist, heute werden die Spiegel durch einfache Versilberung dargestellt. Im chemischen Laboratorium findet das Natriumamalgam als Reduktionsmittel Verwendung, da es mit Wasser Wasserstoff entwickelt, doch ist die Reaktion viel weniger heftig als bei der Anwendung von reinem Natrium. Das Natriumamalgam wird bereitet, indem man in das in einem bedeckten Tiegel erhitzte Quecksilber Natrium einträgt, das sich unter Feuererscheinung mit dem Quecksilber vereinigt. Amalgam, das 1% Natrium enthält, ist noch flüssig, bei 2% ist es

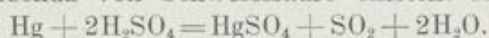


schon fest und hart. Die festen Amalgame müssen als Verbindungen zwischen Quecksilber und den Metallen angesehen werden, so kennt man die Verbindung  $\text{Hg}_2\text{Na}$ , die flüssigen Amalgame sind vermutlich Lösungen dieser Verbindungen in Quecksilber.

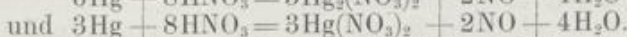
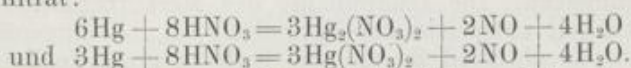
Wie in flüssigem Zustande, ist das Quecksilber auch in Dampfform ein guter Leiter der Elektrizität, wovon bei der Quecksilberlampe Gebrauch gemacht wird. Durch seine Beständigkeit gegen Luft und Wasser, sowie auch dadurch, daß es aus seinen Verbindungen leicht durch Reduktionsmittel ausgeschieden werden kann, reiht es sich den Edelmetallen an. Beim Erhitzen an der Luft oxydiert es sich langsam. Von Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure wird es nicht angegriffen, konzentrierte Schwefelsäure verwandelt es in Sulfat, aber nicht unter Wasserstoffentwicklung, sondern der naszierende Wasserstoff dient zur Reduktion der Schwefelsäure, so daß Entwicklung von Schwefeldioxyd stattfindet. Befindet sich hierbei das Quecksilber im Überschuß, so entsteht Merkuro-sulfat:



bei einem Überschuß von Schwefelsäure entsteht Merkurisulfat:



Ebenso wird Salpetersäure reduziert, indem sich das Metall auflöst. Auch hierbei entsteht je nach den Mengenverhältnissen Merkuro- oder Merkurinitrat:



Chlor, Brom und Jod verbinden sich direkt mit Quecksilber. Sämtliche Quecksilbersalze sind in der Hitze flüchtig.

Sowohl durch Schütteln mit Flüssigkeiten, als durch Verreiben mit Pulvern oder Fetten läßt sich das Quecksilber in sehr feine Verteilung bringen. Verreibungen mit Kreide oder Graphit, die es in Form mikroskopisch kleiner Kügelchen enthalten, dienten früher zuweilen zu medizinischem Gebrauch, heute wird das metallische Quecksilber nur in der grauen Salbe (Unguentum Hydrargyri cinereum) und im Quecksilberpflaster (Emplastrum Hydrargyri) angewandt.

Zur Bestimmung des Quecksilbergehalts der grauen Salbe, die aus einem innigen Gemisch von 1 T. Quecksilber und 2 T. Fett besteht, werden 3 g in einem gewogenen Kölbchen mit 30 ccm Äther übergossen. Nach Lösung des Fettes wird der Äther abgossen, das zurückbleibende Quecksilber wiederholt mit Äther gewaschen und das Kölbchen mit dem Quecksilber nach völligem Abdunsten des Äthers gewogen.<sup>1</sup>

Wie viele andere Metalle läßt sich auch das Quecksilber in kolloiden Zustand überführen. Das geschieht durch Reduktion einer verdünnten Merkurinitratlösung durch Zinnchlorid und Fällen („Aussalzen“) des entstandenen kolloiden Quecksilbers aus der braunen Lösung durch Ammoniumcitrat. Das kolloide Quecksilber bildet eine fast schwarze, in Wasser lösliche Masse und ist unter dem Namen Hyrgol zur medizinischen Anwendung empfohlen worden. Durch Elektrolyten wird das Quecksilber aus dieser Lösung in unlöslichem Zustande gefällt.

### Merkuroverbindungen.

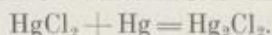
Die Merkuroverbindungen sind nach der Formel  $\text{Hg}_2\text{X}_2$  zusammengesetzt (wo X ein einwertiges Radikal bedeutet), ihre wässrigen Lösungen enthalten das zweiwertige Jon  $\text{Hg}_2^{++}$  (S. 351). Die Halogenverbindungen sind mit Ausnahme des Fluorids schwer löslich, ebenso

<sup>1</sup> Über eine maÑanalytische Bestimmung s. Archiv der Pharmazie, 244, 538 [1906].



das Sulfat, leicht löslich ist von den wichtigeren Verbindungen nur das Nitrat.

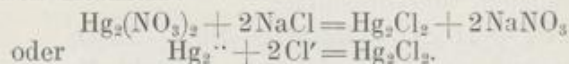
**Merkurochlorid,  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ , Hydrargyrum chloratum, Kalomel, Quecksilberchlorür,** kommt in der Natur als ein seltenes Mineral, Quecksilberhornerz, vor. Es kann auf trockenem Wege durch Sublimation oder auf nassem Wege durch Fällung gewonnen werden. Zur Darstellung auf trockenem Wege wird ein inniges Gemisch von Merkurichlorid mit Quecksilber der Sublimation unterworfen:



Bei der Darstellung im großen Maßstabe geht man in der Regel vom Merkursulfat aus, das mit Quecksilber und Kochsalz zusammen erhitzt wird:

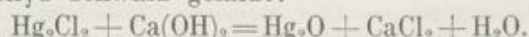


Auf nassem Wege entsteht es durch Fällung einer Merkuronitratlösung durch Kochsalz:

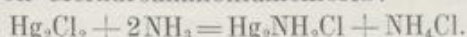


Das sublimierte Kalomel stellt in kompakten Stücken eine schwere, weiße, faserige, durchscheinende Masse dar, das gefällte bildet ein sehr feines weißes Pulver. Sein spezifisches Gewicht beträgt etwa 7, beim Erhitzen färbt es sich gelb, in der Glühhitze verdampft es, ohne vorher zu schmelzen. Die Dampfdichte des Merkurochlorids bei absoluter Trockenheit entspricht der Formel  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ , bei ungenügendem Ausschluß von Feuchtigkeit ist sie nur halb so groß, doch ist dann Dissoziation im Sinne der Gleichung  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 = \text{Hg} + \text{HgCl}_2$  anzunehmen (vgl. S. 33 und 192).

Das Merkurochlorid ist in Wasser praktisch unlöslich, aber konzentrierte Salzsäure oder Kochsalzlösung wirken merklich lösend darauf ein. Im Lichte färbt es sich allmählich dunkel, vermutlich infolge Zersetzung in Merkurichlorid und Quecksilber. Überhaupt findet die Zerlegung  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 = \text{Hg} + \text{HgCl}_2$  verhältnismäßig leicht statt, auch unter dem Einfluß vieler organischer Substanzen, z. B. Zucker (Kalomel-pulver!), namentlich bei Gegenwart von Feuchtigkeit. Beim Übergießen mit Natronlauge oder Kalkwasser wird es infolge der Bildung von Merkurioxyd schwarz gefärbt:



Diese Schwarzfärbung hat dem Kalomel seinen Namen gegeben (von kalós, schön, und mélas, schwarz). Auch Ammoniak färbt es schwarz unter Bildung von Merkurammoniumchlorid:



Das Kalomel wirkt infolge seiner geringen Löslichkeit wesentlich milder als das Merkurichlorid und wird daher Hydrargyrum chloratum mite genannt. Für die medizinische Anwendung kommt sowohl das durch Sublimation, als auch das durch Fällung erhaltene Präparat in Betracht. Das sublimierte wird unterschieden als Hydrargyrum chloratum, das durch Zerreiben und Schlämmen der bei der Sublimation entstehenden festen Stücke dargestellt wird, und als Hydrargyrum chloratum vapore paratum, das man gewinnt, indem man die sublimierenden Kalomeldämpfe durch einen Luftstrom oder durch Wasserdämpfe schnell abkühlt. Hierdurch werden sie in



sehr feiner Verteilung niedergeschlagen, in der das Präparat auch eine energischere physiologische Wirkung ausübt. Eine noch feinere Verteilung besitzt das gefällte Merkurochlorid, Hydrargyrum chloratum via humida paratum. Eine sichere Unterscheidung der drei Präparate ist nur durch das Mikroskop möglich. Das Kalomel wird innerlich seiner abführenden Wirkung wegen angewandt, wobei es infolge seiner antiseptischen Eigenschaften gleichzeitig als Darmdesinfizienz wirkt, äußerlich dient es in der Augenheilkunde und als Streupulver bei syphilitischen Geschwüren.

Hydrargyrum chloratum stellt ein sehr feines, geschlämmtes, gelblich-weißes Pulver dar, das bei hundertfacher Vergrößerung kristallinisch erscheint.

Hydrargyrum chloratum vapore paratum ist infolge seiner feineren Verteilung reiner weiß, als das geschlämmte, und zeigt beim Reiben mit dem Pistill einen Stich ins gelbliche. Unter dem Mikroskop zeigt es vorwiegend derbe Drusen, die Kristalle sind kleiner als die des Hydrargyrum chloratum.

Hydrargyrum chloratum via humida paratum ist ebenfalls weiß und wird durch starken Druck gelblich. Unter dem Mikroskop besteht es aus kleinen, undurchsichtigen, amorphen Teilen.

Prüfung. Kalomel muß sich, im Reagensglase erhitzt, ohne zu Schmelzen verflüchtigen. Mit Natronlauge färbt es sich schwarz, darf aber dabei kein Ammoniak entwickeln (Unterschied von Hydrargyrum praecipitatum album). Besonders wichtig ist die Prüfung auf Merkurichlorid, das in dem rohen sublimierten Kalomel stets in geringer Menge enthalten ist und durch gründliches Auswaschen entfernt werden muß. Es würde sich beim Schütteln des Kalomels mit Wasser lösen und im Filtrat nachweisen lassen. In Anbetracht der Herstellung des Kalomels aus Quecksilbersulfat prüfe man das Filtrat auch auf Sulfat.

Für die Rezeptur ist zu beachten, daß sich Kalomel mit Kaliumjodid nicht verträgt infolge der Umsetzung:  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2\text{KJ} = \text{Hg}_2\text{J}_2 + 2\text{KCl}$ , und ebensowenig mit Stibium sulfuraturn aurantiacum, das zur Bildung von Quecksilbersulfid Veranlassung gibt.

Merkurobromid,  $\text{Hg}_2\text{Br}_2$ , bildet sich beim Schütteln von Quecksilber mit Bromwasser und fällt als weißer Niederschlag bei der Umsetzung zwischen Merkuronitrat und Natriumbromid.

Merkurojodid,  $\text{Hg}_2\text{J}_2$ , Hydrargyrum jodatum flavum, Quecksilberjodür, ist die am schwersten lösliche der Halogenverbindungen des Quecksilbers, deren Löslichkeit mit zunehmendem Atomgewicht der Halogene abnimmt (vgl. S. 115). Die Verbindung entsteht durch direkte Vereinigung beim Zusammenreiben von Quecksilber mit Jod unter Befeuchten mit Weingeist oder durch Fällung eines Merkurosalzes durch die berechnete Menge Kaliumjodid. Es ist ein grünlich-gelbes, in Wasser und Weingeist unlösliches Pulver, das beim Erhitzen in Merkurijodid und Quecksilber zerfällt:  $\text{Hg}_2\text{J}_2 = \text{Hg} + \text{HgJ}_2$ . Auch durch das Licht erleidet es allmählich diese Zersetzung, die auch durch fortgesetztes Auswaschen des Präparats gefördert wird, so daß es sich hierbei immer dunkler färbt. Sehr schnell wird es durch Kaliumjodidlösung umgewandelt, wobei komplexes Kaliummerkurijodid in Lösung geht, während metallisches Quecksilber zurückbleibt:

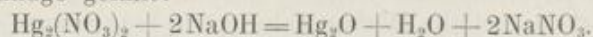


Zum medizinischen Gebrauch dient das durch Zusammenreiben von 8 T. Quecksilber mit 5 T. Jod unter Befeuchten mit Weingeist dargestellte und von gleichzeitig enistandem Merkurijodid durch Auswaschen mit Weingeist befreite und dann bei gelinder Wärme im Dunkeln getrocknete Präparat. Die Prüfung erstreckt sich vornehmlich auf einen Gehalt an Merkurijodid, das in Weingeist löslich ist und sich im Filtrat durch Schwefelwasserstoff nachweisen läßt.

Merkuroxyd,  $\text{Hg}_2\text{O}$ , Quecksilberoxydul, stellt ein schwarzes, unbeständiges Pulver dar, das beim Aufbewahren, schneller unter der Wirkung des Lichts in Quecksilber und Merkurioxyd zerfällt:



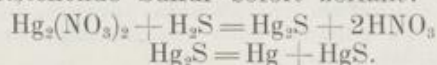
$\text{Hg}_2\text{O} = \text{Hg} + \text{HgO}$ . Es wird aus einer Merkuronitratlösung auf Zusatz von Natronlauge gefällt:



Das zugehörige Hydroxyd  $\text{Hg}_2(\text{OH})_2$ , dessen Entstehung bei dieser Reaktion erwartet werden sollte, ist nicht beständig, sondern zerfällt sofort in Merkuriooxyd und Wasser.

Zur medizinischen Anwendung gelangte das Merkuriooxyd im Aqua phagedaenica nigra (phagedaina, Geschwür), das durch Anreiben von 1 T. Kalomel mit 60 T. Kalkwasser bereitet wird (s. unter Kalomel).

Ein dem Merkuriooxyd entsprechendes Sulfid  $\text{Hg}_2\text{S}$  gibt es nicht. Wird die Lösung eines Merkurosulfates durch Schwefelwasserstoff gefällt, so erhält man ein Gemisch von Merkurisulfid und Quecksilber, da das zuerst entstehende Sulfür sofort zerfällt:



**Merkurosulfat,  $\text{Hg}_2\text{SO}_4$ ,** bildet sich unter Entwicklung von Schwefeldioxyd bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Quecksilber, doch muß dieses stets im Überschuß bleiben, da sonst Merkurisulfat entsteht (S. 353). Es ist ein schweres, in Wasser sehr wenig lösliches Kristallpulver, so daß es auch durch Fällung aus einer Merkuronitratlösung durch ein lösliches Sulfat dargestellt werden kann. Durch Licht wird es grau gefärbt.

**Merkuronitrat,  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,** Hydrargyrum nitricum oxydulatum, salpetersaures Quecksilberoxydul, entsteht beim Auflösen des Metalls in verdünnter Salpetersäure, solange das Quecksilber im Überschuß bleibt (S. 353). Es bildet farblose, säulenförmige, an der Luft verwitternde Kristalle, die sich in wenig Wasser, leichter in salpetersäurehaltigem Wasser, lösen, durch viel Wasser aber unter

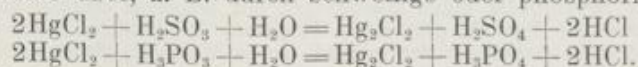
Abscheidung eines gelben, basischen Salzes,  $\text{Hg}_2 \left\langle \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{NO}_3 \end{smallmatrix} \right\rangle$ , zersetzt werden. Durch Zusatz von Salpetersäure kann man das basische Salz wieder in Lösung bringen.

Das Hydrargyrum nitricum oxydulatum findet beschränkte arzneiliche Anwendung. Es muß sich in salpetersäurehaltigem Wasser klar lösen und muß frei von Merkurinitrat sein. Auf dieses prüft man, indem man 1 g des Salzes mit 0,5 g Natriumchlorid und etwas Wasser zusammenreibt und filtriert. Das Filtrat darf kein Quecksilber enthalten, da alles Merkurosulfat in unlösliches  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  umgewandelt wurde.

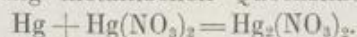
Unter dem Namen MILLON'sches Reagens dient eine Lösung von Merkuronitrat, die auch Merkurinitrat enthält, als Reagens auf Eiweißstoffe, mit denen sie eine Rotfärbung gibt. Das Reagens wird hergestellt durch Auflösen von 1 T. Quecksilber in 1 T. Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,4 und Verdünnen der Lösung mit 2 T. Wasser.

#### Merkuriverbindungen.

Die Merkurisalze entstehen aus den Merkurosulfaten unter dem Einfluß von Oxydationsmitteln und gehen umgekehrt durch Reduktionsmittel in diese über, z. B. durch schweflige oder phosphorige Säure:



oder durch Einwirkung metallischen Quecksilbers:



Im allgemeinen sind sie viel leichter löslich als die Merkurverbindungen.

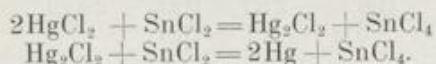


dungen, als praktisch unlöslich ist von den wichtigeren Verbindungen nur das Oxyd und besonders das Sulfid zu bezeichnen. Die Salze mit sauerstoffhaltigen Säuren werden leicht unter Bildung schwer löslicher basischer Salze hydrolytisch zersetzt und geben daher nur bei Gegenwart freier Säure klare Lösungen. Die Merkurverbindungen besitzen eine große Neigung zur Bildung komplexer Salze, die nicht mehr die Reaktionen der Merkurionen zeigen (S. 244).

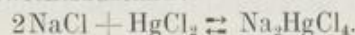
**Mercurichlorid,  $\text{HgCl}_2$ , Hydrargyrum bichloratum, Quecksilberchlorid, Sublimat.** Zur technischen Darstellung des Mercurichlorids dient das Merkursulfat, das im Gemisch mit Natriumchlorid der Sublimation unterworfen wird. Hierbei sublimiert das Quecksilberchlorid über, während Natriumsulfat im Rückstande bleibt:



Im kleinen Maßstabe kann man es durch Auflösen von Quecksilberoxyd in Salzsäure oder von Quecksilber in Königswasser gewinnen. Bei der Sublimation wird es in weißen, strahlig-kristallinen Massen vom spezifischen Gewicht 5,4 erhalten. Aus Wasser kristallisiert es in farblosen, glänzenden Prismen. Bei  $260^\circ$  schmilzt es und siedet bei  $307^\circ$ , erleidet aber auch schon beim Kochen seiner Lösungen eine merkliche Verdampfung. 100 T. Wasser lösen bei  $20^\circ$  7,3 g, bei  $100^\circ$  53,9 T. Quecksilberchlorid. Leichter als in kaltem Wasser, löst es sich in Alkohol und in Äther, 1 T. des Salzes löst sich in 3 T. Alkohol, in etwa 14 T. Äther, noch reichlicher in wasserhaltigem Äther und in 14 T. Glycerin. Auch andere organische Lösungsmittel lösen es reichlicher als die meisten Metallsalze. Die elektrolytische Dissoziation des Quecksilberchlorids in wässriger Lösung ist sehr gering, wie sich aus der sehr geringen elektrischen Leitfähigkeit dieser Lösung ergibt. Hieraus erklärt sich das eigentümliche indifferente Verhalten des Salzes gegenüber manchen Reagenzien, so wird aus Quecksilberchlorid und konzentrierter Schwefelsäure auch beim Erwärmen kein Chlorwasserstoff entwickelt. Das Sublimat wird ziemlich leicht zu Kalomel reduziert, in Lösung tritt schon durch andauernde Belichtung schwache Reduktion ein, sehr leicht erfolgt sie durch Zinnchlorürlösung, wobei die Reaktion sowohl zur Bildung von Kalomel, als auch bei weiterer Einwirkung von Zinnchlorür bis zur Abscheidung metallischen Quecksilbers führen kann, der Niederschlag ist daher zunächst weiß und wird dann grau:



Diese Reaktion dient zur Erkennung sowohl des Quecksilbers, als auch des Zinns. Die wässrige Lösung des Sublimats reagiert sauer, wird aber neutral auf Zusatz von Natriumchlorid, das gleichzeitig die Löslichkeit des Quecksilberchlorids erhöht. Diese Änderung der Eigenschaften beruht auf der Bildung der komplexen Salze  $\text{NaHgCl}_3$  und  $\text{Na}_2\text{HgCl}_4$ , die sich durch Addition der beiden Chloride bilden, und die in die Na-Jonen und die Ionen  $\text{HgCl}_3^-$ , bzw.  $\text{HgCl}_4^{2-}$  dissoziieren. Zwischen diesen komplexen Salzen und ihren Komponenten besteht ein Gleichgewichtszustand:



Die Lösung enthält mithin beträchtlich weniger Quecksilberjonen als die reine Sublimatlösung, da es aber die Quecksilberjonen sind, die



die Giftigkeit und Desinfektionskraft der Lösung bedingen, so sind Kochsalz-Sublimatlösungen von geringerer Wirksamkeit (S. 352). Viele Metalle, wie Eisen, Aluminium, Nickel, Silber reduzieren das Mercurichlorid und scheiden aus seinen Lösungen metallisches Quecksilber ab. Eiweiß bildet mit Sublimat einen unlöslichen Niederschlag.

Das Sublimat ist das in der Medizin und als Desinfektionsmittel am häufigsten gebrauchte aller Quecksilbersalze, da es das zuverlässigste Antiseptikum darstellt. Es ist von scharfem, ätzendem, metallischem Geschmack, von sehr starker Giftwirkung, und kommt nur äußerlich, in der Wundbehandlung, zur Anwendung. Es dient ferner zur Desinfektion von Instrumenten, zur Haltbarmachung anatomischer Präparate, zum Imprägnieren von Eisenbahnschwellen usw.

**Prüfung.** Das Sublimat soll beim Erhitzen schmelzen und sich dann vollständig verflüchtigen. Das deutsche Arzneibuch läßt nur Identitätsreaktionen ausführen, außerdem empfiehlt sich noch die Prüfung auf Arsen (aus der zur Darstellung des rohen  $\text{HgSO}_4$  benutzten Schwefelsäure), die man in der Weise vornimmt, daß man aus der Lösung des Salzes das Quecksilber durch Schwefelwasserstoff ausfällt, das Quecksilbersulfid mit Ammoniak schüttelt und filtriert. Das Filtrat darf auf Zusatz eines Überschusses von Salzsäure nicht durch gelbes Arsensulfid getrübt oder auch nur gefärbt werden.

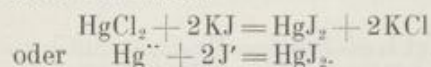
Sublimatpastillen bestehen aus einem Gemisch von Sublimat und Natriumchlorid, das durch einen organischen Farbstoff rot gefärbt ist. Um ihren Gehalt an Kochsalz zu bestimmen, werden die gepulverten Pastillen mehrere Male mit Alkohol oder mit Äther behandelt und das hierbei ungelöst bleibende Kochsalz wird gewogen. Wertvoller ist die direkte Bestimmung des Quecksilbers auf dem üblichen gewichtsanalytischen Wege.<sup>1</sup>

In Verbandstoffen nimmt der Sublimatgehalt infolge der Flüchtigkeit des Sublimats und der Reduktion zu Kalomel, die es durch die Berührung mit organischen Stoffen erleidet, allmählich ab. Zur Bestimmung des Gehalts wird die Masse mit Wasser ausgezogen und das Quecksilber auf gewichts- oder maßanalytischem Wege bestimmt.<sup>2</sup>

Quecksilberchlorid und Quecksilberoxyd bilden zusammen eine Reihe von Verbindungen, Mercurioxychloride, wie  $2\text{HgCl}_2 \cdot \text{HgO}$  und  $\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{HgO}$ , die durch Einwirkung einer Sublimatlösung auf Quecksilberoxyd oder durch unvollständige Zersetzung des Chlorids durch Alkali entstehen.

**Mercuribromid,  $\text{HgBr}_2$ ,** entsteht leicht aus den Elementen. Es löst sich in 90 T. kaltem Wasser, leichter in Alkohol und Äther, und bildet farblose Kristalle.

**Mercurijodid,  $\text{HgJ}_2$ ,** Hydrargyrum bijodatum, Quecksilberjodid, bildet sich sehr leicht beim Zusammenreiben von Quecksilber mit Jod im Verhältnis  $\text{Hg} + 2\text{J}$  oder durch Fällung eines löslichen Merkurisalzes durch ein Jodid:



Es ist ein schweres, scharlachrotes, kristallinisches, geschmackloses Pulver, das in Wasser nahezu unlöslich ist, sich hingegen in 150 T. kaltem und in 20 T. siedendem Weingeist zu einer farblosen Flüssigkeit löst. Auch in andern organischen Lösungsmitteln, in Äther, Chloroform, Glycerin und in fetten Ölen ist es etwas löslich. Außer dieser roten, bei gewöhnlicher Temperatur beständigen Modifikation des Mercurijodids existiert noch eine gelbe, in die sich die rote beim Erhitzen umwandelt. Der Umwandlungspunkt liegt bei  $126^\circ$ , unterhalb dieser Temperatur ist nur die rote, oberhalb ist die gelbe Modifikation beständig, das Mercurijodid ist also enantiotrop (S. 120). Beim

<sup>1</sup> Über maßanalytische Bestimmungen s. Archiv der Pharmazie, 243, 300 [1905] und Apotheker-Zeitung 1909, S. 939.

<sup>2</sup> Archiv der Pharmazie, 244, 541 [1906].

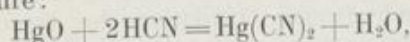


Abkühlen geht das gelbe Quecksilberjodid nur allmählich in das rote über, befindet sich aber unterhalb 126° in metastabilem Zustande. Die beiden Formen sind nicht nur durch die Farbe, sondern auch durch das spezifische Gewicht und die Kristallform unterschieden. Die gelbe Modifikation, als die bei gewöhnlicher Temperatur unbeständige, bildet sich häufig vorübergehend bei der Entstehung des Merkurijodids; so entsteht bei der Fällung einer verdünnten Sublimatlösung durch Natronlauge zunächst ein gelber Niederschlag, der sich nach wenigen Augenblicken rot färbt. Das Quecksilberjodid schmilzt bei 254° und verdampft bei höherem Erhitzen, beim Erkalten des Dampfs bildet sich wiederum zuerst die gelbe Form. Das rote Salz wird daher, wenn man es im Reagensrohr erhitzt, zunächst gelb, dann schmilzt es und gibt bei stärkerem Erhitzen ein zuerst gelbes, dann wieder rot werdendes Sublimat. Leicht löslich ist das Jodid in Kaliumjodidlösung unter Bildung der komplexen Salze  $\text{KHgJ}_3$  und  $\text{K}_2\text{HgJ}_4$ , auch in heißer Salzsäure und in Merkurichloridlösung ist es reichlich löslich.

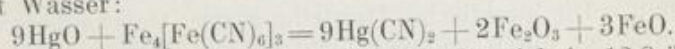
**Darstellung.** Man löst 4 T. Merkurichlorid in 120 T. Wasser und fügt unter Umrühren eine Lösung von 5 T. Kaliumjodid in 20 T. Wasser hinzu. Der Niederschlag wird mit kaltem Wasser ausgewaschen, bis das Waschwasser nur noch ganz schwach mit Silbernitrat reagiert und bei gelinder Wärme getrocknet.

**Prüfung.** Das Quecksilberchlorid soll sich in siedendem Weingeist farblos auflösen, eine Färbung könnte von freiem Jod herrühren. Es sei frei von Merkurichlorid, das sich beim Schütteln mit Wasser lösen würde und im Filtrat nachzuweisen wäre. Auch das reine Jodid ist nicht ganz unlöslich, doch geht so wenig in das Wasser über, daß das Filtrat mit Schwefelwasserstoff nur schwach gefärbt und mit Silbernitrat nur opalisierend getrübt wird.

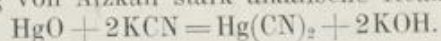
**Mercuricyanid,  $\text{Hg}(\text{CN})_2$ , Hydrargyrum cyanatum, Quecksilbercyanid,** entsteht beim Auflösen von Quecksilberoxyd in wässriger Blausäure:



oder durch Kochen eines Gemisches von Quecksilberoxyd und Berlinerblau mit Wasser:

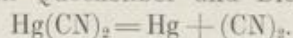


Das Salz kristallisiert in farblosen Säulen, die sich in 12,8 T. kaltem und 3 T. siedendem Wasser und in 12 T. Weingeist lösen. Die wässrige Lösung des Quecksilbercyanids zeigt ein äußerst schwaches Leitungsvermögen für den elektrischen Strom, das Salz ist also sehr wenig dissoziiert und die Konzentration der Quecksilberjonen in der Lösung ist äußerst gering, was zur Folge hat, daß manche Reaktionen, die allen andern löslichen Quecksilbersalzen zukommen, beim Cyanid ausbleiben. So wird durch Natronlauge kein Quecksilberoxyd gefällt, und wegen der geringen Konzentration der Cyanjonen fällt auch Silbernitrat kein Silbercyanid, das Quecksilbercyanid verhält sich also diesen Reagenzien gegenüber wie ein komplexes Salz (S. 244). Schwefelwasserstoff fällt hingegen aus der Lösung des Mercuricyanids Merkurisulfid,  $\text{HgS}$ , da dieses so wenig löslich ist, daß sein Löslichkeitsprodukt beim Zusammentreffen der  $\text{S}^{2-}$ -Jonen mit den  $\text{Hg}^{2+}$ -Jonen der Cyanidlösung trotz deren geringen Konzentration überschritten wird (S. 152). Die geringe elektrolytische Dissoziation des Quecksilbercyanids erklärt auch, daß sich Quecksilberoxyd in Kaliumcyanidlösung auflöst, wobei infolge der Bildung von Ätzkali stark alkalische Reaktion eintritt:





Wird das Quecksilbercyanid in festem Zustande erhitzt, so verflüchtigt es sich unter Zerfall in Quecksilber und Dicyangas:



Erwärmt man im Reagensglase vorsichtig ein Gemisch gleicher Teile Quecksilbercyanid und Jod, so entsteht ein gelbes, später rot werdendes Sublimat von Merkurijodid und darüber ein weißes, aus nadelförmigen Kristallen bestehendes Sublimat von Jodeyan:  $\text{Hg}(\text{CN})_2 + 4\text{J} = \text{HgJ}_2 + 2\text{CNJ}$ .

Prüfung. Das Merkuricyanid muß vollständig flüchtig sein, ferner ist besonders auf Sublimat zu prüfen, daß sich in der wässerigen Lösung durch den Niederschlag mit Silbernitrat zu erkennen gäbe.

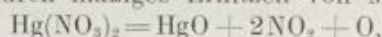
**Mercurioxycyanid,  $\text{Hg}(\text{CN})_2 \cdot \text{HgO}$ , Hydrargyrum oxycyanatum, Quecksilberoxycyanid.** Die wässerige Lösung des Merkuricyanids vermag bedeutende Mengen Merkurioxyd zu lösen, wobei eine deutlich alkalisch reagierende Flüssigkeit entsteht, aus der beim Eindunsten Quecksilberoxycyanid auskristallisiert. Es ist ein weißes, kristallinisches, in 17 T. kaltem Wasser lösliches Pulver, das ein kräftiges Antiseptikum darstellt, aber weniger reizend wirkt als Sublimat und namentlich in der Augenheilkunde angewandt wird. Zum Unterschiede vom Merkuricyanid gibt die Lösung des Oxycyanids mit Ammoniak eine weiße Fällung.

Prüfung. Das käufliche Hydrargyrum oxycyanatum enthält häufig beträchtliche Mengen von freiem Merkuricyanid. Man kann den Gehalt an reinem Oxycyanid durch Titration mit  $\frac{1}{10}$ -Normal-Salzsäure unter Anwendung von Methylorange als Indikator bestimmen. Der Farbumschlag tritt ein, sobald die zugefügte Menge Salzsäure dem in der Verbindung enthaltenen  $\text{HgO}$  entspricht, da  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  ohne Einwirkung auf Salzsäure ist. Der Gehalt ist also aus der Gleichung zu berechnen:

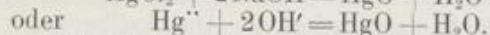
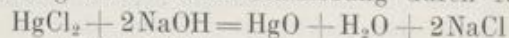


Um die saure Reaktion des bei der Reaktion entstehenden Quecksilberchlorids auszuschalten, fügt man etwas Natriumchlorid hinzu.<sup>1</sup>

**Merkurioxyd,  $\text{HgO}$ , Hydrargyrum oxydatum, Quecksilberoxyd,** entsteht durch direkte Oxydation des Quecksilbers, wenn es an der Luft über  $300^\circ$  erhitzt wird. Die Reaktion ist umkehrbar, da das Oxyd bei stärkerem Erhitzen wieder in Quecksilber und Sauerstoff zerfällt. Die praktische Darstellung des Quecksilberoxyds geschieht entweder durch mäßiges Erhitzen von Merkurinitrat:



oder durch Fällung einer Merkurisalzlösung durch Natronlauge:



Das Quecksilberhydroxyd,  $\text{Hg}(\text{OH})_2$ , dessen Bildung hierbei erwartet werden sollte, zerfällt sofort in Quecksilberoxyd und Wasser.

Je nach der Darstellung ist das Merkurioxyd entweder rot oder gelb. Das auf trockenem Wege, durch Erhitzen des Nitrats, gewonnene ist gelblichrot und kristallinisch, das durch Fällung erhaltene ist gelb und amorph und übt infolge seiner feineren Verteilung eine intensivere physiologische Wirkung aus, auch seine hellere Farbe wird durch die feinere Verteilung hervorgerufen. Es handelt sich hier nicht um zwei verschiedene Modifikationen, wie beim Merkurijodid, sondern nur um die Änderung der Eigenschaften, die der Verteilungsgrad mit sich bringt. Beim Erhitzen färbt sich das Quecksilberoxyd dunkelrot und

<sup>1</sup> Eine Methode zur gleichzeitigen Bestimmung der Oxyd- und der Cyanidkomponente und über die Bestimmung des Merkuricyanids in Pastillen s. Archiv der Pharmazie, 246, 467 [1908].



wird beim Erkalten wieder hell, das Licht färbt es bei längerer Einwirkung dunkel infolge Abscheidung metallischen Quecksilbers, auch viele organische Substanzen rufen diese Reduktion hervor. Die feinere Verteilung des gelben Oxyds hat zur Folge, daß es auch gegen das Licht empfindlicher und überhaupt reaktionsfähiger ist als das rote, so löst es sich in konzentrierter Ammoniumchloridlösung leicht zu einem komplexen Salz, während das rote nur langsam gelöst wird. Das spezifische Gewicht des Quecksilberoxyds beträgt 11,1, in Wasser ist es fast unlöslich. Beide Formen kommen in der Augenheilkunde, hauptsächlich in Salbenform, zur Anwendung.

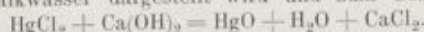
Hydrargyrum oxydatum rubrum ist das durch Erhitzen des Nitrats gewonnene Oxyd. Nach dem Erkalten muß es mit Wasser zerrieben und sehr fein geschlämmt werden.

Prüfung. Von dem gefällten Oxyd unterscheidet sich das rote durch sein Verhalten gegen Oxalsäurelösung. Infolge seiner kompakteren Beschaffenheit reagiert es nur sehr langsam mit Oxalsäure, während das feiner verteilte Hydrargyrum oxydatum flavum bald weißes Merkurioxalat bildet. Das rote Oxyd darf daher, mit einer zehnprozentigen Oxalsäurelösung geschüttelt, innerhalb einer Viertelstunde nicht heller werden. Es muß sich ferner beim Erhitzen vollständig verflüchtigen und frei sein von Nitraten und Chloriden.

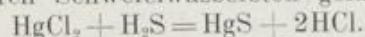
Hydrargyrum oxydatum flavum. Darstellung: Die Lösung von 1 T. Quecksilberchlorid in 20 T. Wasser wird unter Umrühren in eine Mischung aus 3 T. Natronlauge (15%) mit 5 T. Wasser eingetragen, das Gemisch wird häufig umgerührt und nach einer Stunde filtriert. Fehlt es bei der Fällung an Natronlauge, so bilden sich Oxychloride (S. 358). Der gut ausgewaschene Niederschlag wird vor Licht geschützt bei ungefähr 30° getrocknet.

Prüfung. Beim Behandeln mit Oxalsäurelösung (s. Hydr. oxydatum rubrum) wandelt sich das gelbe Oxyd allmählich in weißes Merkurioxalat,  $HgC_2O_4$ , um. Die Reinheitsproben sind dieselben, wie beim roten Oxyd.

Eine Aufschwämmung von gelbem Quecksilberoxyd ist das Aqua phagedaenica oder Aqua phagedaenica lutea, das durch Anreiben von 1 T. Quecksilberchlorid mit 300 T. Kalkwasser dargestellt wird und zum Gebrauche stets frisch zu bereiten ist:



**Merkurisulfid, HgS, Quecksilbersulfid**, kommt als Zinnober in roten bis braunroten, kristallisierten, derben Massen in der Natur vor und stellt das wichtigste Quecksilbererz dar. Eine schwarze, amorphe Modifikation des Merkurisulfids wird aus den Lösungen der Quecksilbersalze durch Schwefelwasserstoff gefällt:



Quecksilbersulfid ist das am wenigsten lösliche aller Quecksilbersalze, nur von Königswasser wird es gelöst. Auch beim Zusammenreiben von Schwefel mit Quecksilber bildet sich das schwarze Sulfid. Die rote, kristallinische Modifikation kann ebenfalls künstlich dargestellt werden, indem man ein Gemisch von Schwefel und Quecksilber der Sublimation unterwirft oder durch Digerieren des schwarzen Sulfids mit der Lösung eines Alkalipolysulfids. Diese Umwandlung beruht darauf, daß das Merkurisulfid in den Polysulfidlösungen etwas löslich ist, und zwar ist die schwarze Form als die unbeständigere die leichter lösliche, wenn die Lösung daher für das schwarze Sulfid gesättigt ist, ist sie für das rote schon übersättigt, und dieses scheidet sich aus. Dadurch wird die Lösung für die schwarze Modifikation wieder ungesättigt, von dem ein neuer Anteil in Lösung geht, bis schließlich eine völlige Umwandlung in das rote Sulfid erfolgt ist. Dieser künstliche Zinnober bildet zerrieben ein feurig rotes Pulver, das als Malerfarbe Verwendung findet.

Sowohl Hydrargyrum sulfuratum rubrum, als Hydrargyrum sul-



furatum nigrum fanden früher medizinische Anwendung, gelten aber heute wegen ihrer Unlöslichkeit als ganz unwirksam.

**Prüfung des Zinnobers.** Er soll ohne Rückstand verbrennen. Beim Schütteln mit Salpetersäure darf er seine Farbe nicht verändern (Mennige wird hierbei schwarz). Filtriert man diese Mischung, so gibt sie ein farbloses Filtrat (Chromate würden eine rote Lösung geben), das durch Schwefelwasserstoff nicht geschwärzt wird (Blei und in Salpetersäure lösliche Quecksilberverbindungen). Auf Arsen- und Antimonsulfid prüft man durch Schütteln des Zinnobers mit Kalilauge; das Filtrat darf durch Salzsäure nicht getrübt werden (durch ausfallendes  $As_2S_3$  und  $Sb_2S_3$ ) und muß mit Bleiazetat einen rein weißen Niederschlag geben (Chromate).

**Mercurisulfat,  $HgSO_4$ ,** Hydrargyrum sulfuricum, wird durch Auflösung von Quecksilber in konzentrierter Schwefelsäure gewonnen (S. 353). Es bildet ein in Wasser wenig lösliches, schweres, kristallinisches Pulver, das sich beim Erhitzen erst gelb, dann rot färbt und sich beim Glühen vollständig verflüchtigt. Es besitzt große Neigung zur hydrolytischen Spaltung und wird daher durch viel Wasser unter Bildung schwer löslicher basischer Salze zerlegt. Ein solches ist das „Turpetbum minerale“,  $HgSO_4 \cdot 2HgO$ , das früher arzneiliche Anwendung fand, und das ein zitronengelbes, in Wasser sehr wenig lösliches Pulver darstellt.

**Mercurinitrat,  $Hg(NO_3)_2$ ,** Hydrargyrum nitricum oxydatum, entsteht beim Auflösen von Quecksilber in Salpetersäure (S. 353). Beim Erkalten der Lösung scheidet es sich in farblosen Kristallen aus. Es wird leicht hydrolytisch gespalten, eine verdünnte Lösung ist daher nur bei Gegenwart freier Salpetersäure beständig, da sich sonst basische Salze ausscheiden. Das Nitrat dient zur Darstellung von Quecksilberoxyd (S. 360).

#### Komplexe Quecksilberverbindungen.

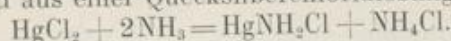
Die Quecksilbersalze haben eine große Neigung zur Bildung von komplexen Verbindungen, die in der Merkurireihe besonders stark ausgeprägt ist. In diesen Komplexsalzen ist das Quecksilber zum Teil nicht durch die üblichen Reagenzien nachzuweisen, die sonst zu seiner Erkennung dienen, weil es nicht in Form selbständiger Quecksilberjonen vorhanden ist. So löst sich das Merkurijodid in Kaliumjodidlösung auf unter Bildung von Kaliummerkurijodid:  $2KJ + HgJ_2 = K_2HgJ_4$ , das in Kaliumjonen und  $HgJ_4^{2-}$ -Jonen dissoziiert, und in dessen Lösung Natronlauge keine Fällung hervorruft, da die hierzu erforderlichen Hg-Jonen fehlen. In andern Fällen aber treten die Reaktionen der Quecksilberjonen auch bei den komplexen Salzen ein. So beruht die Erhöhung der Löslichkeit des Sublimats durch Natriumchlorid auf der Bildung der Salze  $NaHgCl_3$  und  $Na_2HgCl_4$  (S. 357), doch gibt diese Lösung alle Reaktionen der Merkurijonen. Die Ursache dieser Erscheinung liegt darin, daß die Bildung der komplexen Salze nie eine vollständige ist, sondern daß sich stets zwischen den komplexen Verbindungen und ihren Komponenten ein Gleichgewichtszustand einstellt:  $NaCl + HgCl_2 \rightleftharpoons NaHgCl_3$ , und ob die Reaktionen der Merkurijonen eintreten oder nicht, hängt von ihrer Konzentration und von der Löslichkeit der Reaktionsprodukte ab.

Von praktischer Bedeutung sind die folgenden komplexen Quecksilberverbindungen.

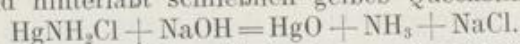
**Mercuriammoniumchlorid,  $HgNH_2Cl$ ,** Hydrargyrum praecipitatum album, Hydrargyrum amidato-bichloratum, weißes



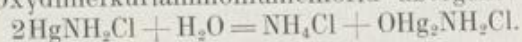
Präzipitat, wird aus einer Quecksilberchloridlösung durch Ammoniak gefällt:



Die Verbindung leitet sich vom Ammoniumchlorid ab, in dem zwei Wasserstoffatome durch ein Atom des zweiwertigen Quecksilbers vertreten werden. Sie ist ein weißes, ziemlich leichtes, in Wasser fast unlösliches Pulver von erdigem, nachher metallischem Geschmack. Beim Erhitzen zersetzt es sich ohne zu schmelzen und unter Hinterlassung von Kalomel und führt daher den Namen „unerschmelzbares weißes Präzipitat“. Beim Erwärmen mit Natronlauge entwickelt es Ammoniak und hinterläßt schließlich gelbes Quecksilberoxyd:



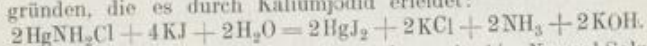
Verdünte Säuren lösen das Merkuriammoniumchlorid auf, ebenso Ammoniumchloridlösung. Durch andauerndes Digerieren mit Wasser wird es ebenfalls verändert, indem es Ammoniumchlorid abgibt und in gelbrotes Oxydmerkuriammoniumchlorid übergeht:



Mit Jod reagiert es sehr schnell unter völliger Zersetzung, besonders heftig bei Gegenwart von Alkohol (Jodtinktur!). Das weiße Präzipitat dient nur zur äußeren Anwendung, namentlich in Salbenform in der Augenheilkunde.

**Darstellung.** 2 T. Quecksilberchlorid werden in 40 T. Wasser gelöst und die kalte Lösung wird unter Umrühren langsam in 3 T. Ammoniakflüssigkeit (spezifisches Gewicht 0,96) gegossen. Das Ammoniak muß in geringem Überschuß vorhanden sein. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit 18 T. Wasser ausgewaschen und vor Licht geschützt bei 30° getrocknet.

**Prüfung.** Das Präzipitat muß sich beim Erhitzen unter Zersetzung, aber ohne zu schmelzen, vollständig verflüchtigen. Beim Schütteln mit Wasser darf es an dieses nichts abgeben, hingegen muß es sich in verdünnter Essigsäure beim Erwärmen vollständig lösen. (Unterschied von Kalomel). Außerdem prüfe man es auf einen Gehalt an Sublimat. Eine quantitative Bestimmung läßt sich auf die Umsetzung gründen, die es durch Kaliumjodid erleidet:

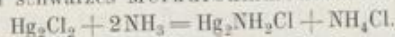


Das Ammoniak und das Kaliumhydroxyd werden mit  $\frac{1}{10}$  Normal-Salzsäure unter Anwendung von Methylorange als Indikator titrimetrisch bestimmt.<sup>1</sup>

**Mercuridiammoniumchlorid**,  $\text{Hg}(\text{NH}_3\text{Cl})_2$ , hat unter dem Namen erschmelzbares weißes Präzipitat früher ebenfalls medizinische Anwendung gefunden. Die Verbindung läßt sich von zwei Molekeln Ammoniumchlorid ableiten, in denen zwei Wasserstoffatome durch ein Atom Quecksilber vertreten sind:  $\text{Hg} \begin{matrix} \text{NH}_3\text{Cl} \\ \text{NH}_3\text{Cl} \end{matrix}$ .

Sie entsteht als weißer unlöslicher Niederschlag, wenn man eine Quecksilberchloridlösung in siedende Ammoniaklösung gießt. Beim Erhitzen schmilzt das Salz zu einer klaren, gelblichen Flüssigkeit.

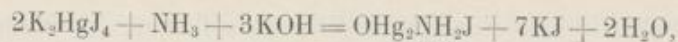
Auch komplexe stickstoffhaltige Merkurverbindungen sind bekannt, doch sind sie wenig beständig und nicht genau untersucht. Bei der Einwirkung von Ammoniak auf Kalomel bildet sich schwarzes Merkurammoniumchlorid:



Während Merkurijodid in Wasser unlöslich ist, löst es sich auf Zusatz von Kaliumjodid zu Kaliummerkurijodid,  $\text{K}_2\text{HgJ}_4$ , das als das Kaliumsalz der komplexen Säure  $\text{H}_2\text{HgJ}_4$  aufzufassen ist. Eine stark alkalische Lösung dieses Salzes dient als NESSLER'sches Reagens als empfindlichste Probe auf Ammoniak, womit es einen rotbraunen Niederschlag gibt, der sich in äußerst verdünnter Lösung noch als gelbe Färbung bemerkbar macht (S. 65). Es entsteht hierbei ein stickstoffhaltiges komplexes Quecksilbersalz:

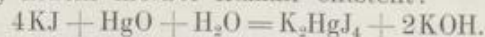
<sup>1</sup> Pharmaz. Zeitung 1907, S. 1014.





das als Oxydimerkuriammoniumjodid  $\text{O} \begin{array}{c} \text{Hg} \\ \text{Hg} \end{array} \text{NH}_2\text{J}$  aufzufassen ist.

Die Bildung des Kaliummerkurijodids bewirkt auch, daß sich Quecksilberoxyd in Kaliumjodidlösung zu einer stark alkalischen Flüssigkeit löst, indem hierbei Ätzkali entsteht:



Die Auflösung des Oxyds findet darin ihre Erklärung, daß die sehr geringe Menge von Quecksilberjonen, die das Oxyd in Lösung schiebt, durch die Bildung des komplexen Salzes beseitigt wird, so daß zur Herstellung des Gleichgewichts in der Lösung eine neue Menge des Oxyds in Lösung geht, bis schließlich das gesamte Quecksilber in das komplexe Salz übergeführt ist.

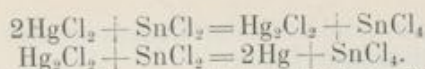
**Analytisches.** Die meisten Quecksilberverbindungen sind beim Erhitzen im Glühröhrchen flüchtig. Werden sie im Gemisch mit entwässertem Soda erhitzt, so bildet sich oberhalb der erhitzten Stelle ein Beschlag von metallischem Quecksilber. Es entsteht hierbei zunächst Quecksilberkarbonat, das bei weiterem Erhitzen in Quecksilber, Kohlendioxyd und Sauerstoff zerfällt. Bringt man die Lösung eines Quecksilbersalzes auf ein Kupferblech, so schlägt sich metallisches Quecksilber als grauer Beschlag darauf nieder, das Kupfer entzieht also dem Quecksilber seine Jonenladung und geht an seiner Stelle in Lösung, es besitzt die größere Lösungstension:  $\text{Hg}'' + \text{Cu} = \text{Hg} + \text{Cu}''$  (S. 344).

Die Merkurverbindungen zeigen ganz andere Reaktionen als die Merkurverbindungen und sind meistens schon durch die Farbe von ihnen zu unterscheiden.

**Reaktionen der Merkurionen.** Natronlauge fällt schwarzes Merkurioxyd, Ammoniak schwarzes Merkurioammoniumchlorid,  $\text{Hg}_2\text{NH}_2\text{Cl}$  (S. 363), Kaliumjodid fällt gelbgrünes Merkuriojodid, das leicht in Merkurijodid und Quecksilber zerfällt und in einem Überschuß von Kaliumjodid unter Abscheidung metallischen Quecksilbers als Kaliummerkurijodid in Lösung geht (S. 355). Schwefelwasserstoff fällt ein Gemisch von schwarzem Merkurisulfid und metallischem Quecksilber (S. 356).

**Reaktionen der Merkurijonen.** Natronlauge fällt gelbes Merkurioxyd, Ammoniak weißes Merkuriammoniumchlorid (weißes Präzipitat). Kaliumjodid fällt rotes Merkurijodid, das sich im Überschuß des Fällungsmittels zu farblosem Kaliummerkurijodid löst (S. 363). Schwefelwasserstoff fällt schwarzes Merkurisulfid. Häufig entsteht hierbei zunächst ein weißer Niederschlag, der erst bei weiterer Einwirkung von Schwefelwasserstoff schwarz wird. So bildet sich aus Merkurichlorid und Schwefelwasserstoff zuerst ein weißes Merkurisulfchlorid,  $\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{HgS}$ , das dann in schwarzes Schwefelquecksilber übergeht. Das Merkurisulfid ist in Säuren unlöslich, aber löslich in Königswasser. Bei längerem Kochen mit Salpetersäure wird es weiß infolge Bildung der Verbindung  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{HgS}$ . Auch in Ammoniumsulfid löst es sich nicht, wohl aber in Kalium- und Natriumsulfid. Zinnchlorürlösung wirkt reduzierend auf Quecksilbersalze, es fällt daher aus der Lösung der Merkurverbindungen zunächst einen weißen Niederschlag von Merkuriochlorid, der infolge weiterer Reduktion zu metallischem Quecksilber bald grau wird. Das Zinnchlorür oxydiert sich hierbei zu Zinnchlorid:





Infolge der sehr geringen elektrolytischen Dissoziation einiger Quecksilbersalze sind ihre Reaktionen sehr von dem Anion des Salzes abhängig. Die Reaktionsunfähigkeit des Cyanids wurde S. 359 erwähnt, aber auch das Quecksilberchlorid ist im Verhältnis zum Nitrat sehr wenig dissoziiert, es bleiben daher bei ihm manche Fällungsreaktionen aus, die beim Nitrat eintreten. So wird die Lösung des Chlorids durch Natriumphosphat, Oxalsäure, Kaliumferricyanid, Kaliumbichromat, Gerbsäure nicht gefällt, während die Merkurinitratlösung mit diesen Reagenzien Niederschläge gibt.

Die gewichtsanalytische Bestimmung des Quecksilbers erfolgt als Sulfid.

Nach Quecksilbervergiftungen, auch nach der medizinischen Anwendung von Quecksilberpräparaten, läßt sich das Quecksilber stets im Harn nachweisen. Man benutzt hierzu die Ausfällung des Quecksilbers durch metallisches Kupfer. Es wird ein möglichst großes Quantum des Harns (etwa  $\frac{1}{2}$  Liter) mit 1–2 ccm Salzsäure angesäuert, auf 50–60° erwärmt und mit etwas metallischem Kupfer (Kupferblech oder besser granuliertes Kupfer) kurze Zeit geschüttelt. Hierauf wird das Kupfer erst mit Wasser, dann mit Alkohol und Äther abgespült, getrocknet und im Glühröhrchen erhitzt, wobei sich das Quecksilber als grauer Beschlag oberhalb der erhitzten Stelle absetzt. Die Reaktion kann durch Überführung des Quecksilbers in Merkurijodid noch bedeutend empfindlicher gemacht werden. Man bringt zu diesem Zweck auf den Boden des Röhrchens, nachdem man das Kupfer daraus entfernt hat, ein kleines Stückchen Jod. Unter dem Einflusse der (sich schon bei gewöhnlicher Temperatur entwickelnden) Joddämpfe geht der graue Beschlag im Laufe einiger Stunden in einen ziegelroten Anflug von Merkurijodid über.

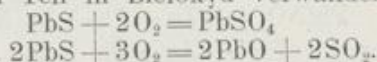
## Blei, Pb.

Atomgewicht 207,1.

Das Blei gehört im periodischen System der Reihe des Kohlenstoffs an. Es tritt auch in einigen Verbindungen, wie die andern Glieder dieser Reihe, vierwertig auf, aber in der überwiegenden Zahl seiner Verbindungen ist es zweiwertig. Nach seinen chemischen Eigenschaften reiht es sich am ehesten den Metallen der alkalischen Erden an, von denen es in bezug auf die Löslichkeit seiner Salze namentlich dem Barium nahesteht, auch sind mehrere Salze des Bleis mit denen der alkalischen Erden isomorph.

Die wichtigste natürlich vorkommende Verbindung des Bleis ist der Bleiglanz, PbS, der nicht sehr häufig aber in bedeutenden Massen, namentlich im Harz, in Oberschlesien, in der Eifel, in Spanien und in Nordamerika vorkommt. Viel seltener sind das Weißbleierz genannte Karbonat,  $\text{PbCO}_3$ , das Rotbleierz oder Bleichromat,  $\text{PbCrO}_4$ , und einige andere Bleierze.

Zur Gewinnung des metallischen Bleis wird der Bleiglanz in Flammenöfen unter Luftzutritt stark erhitzt, wobei sich ein Teil zu Bleisulfat oxydiert, ein Teil in Bleioxyd verwandelt wird:



Wird jetzt der Luftzutritt abgesperrt, so reagiert das noch vorhandene Bleisulfid sowohl mit dem Sulfat, als auch mit dem Oxyd unter Abscheidung von metallischem Blei:

