

HYDRARGYRUM.

Hg = 1265,82.

Synonyme. Hydrargyrum, Mercurius, Argentum vivum. *Mercur.*
Argent viv. Quecksilber, Mercur.

§ 319. *Vorkommen und Eigenschaften.* a. Das Quecksilber gehört zur Abtheilung der edelen Metalle, und kommt im Mineralreiche sowohl gediegen, als auch vererzt, besonders durch Schwefel, natürlicher Zinnober, vor. Es ist flüssig, fast silberweiss, wenig ins Bläuliche spielend, stark glänzend, geruch- und geschmacklos, besitzt bei $+ 4^{\circ}$ ein spec. Gew. = 13,6 und verliert erst bei $- 39^{\circ}$ seinen flüssigen Zustand, zieht sich dabei stark zusammen, ist dann weich wie Blei, dehsam, hämmerbar, erregt beim Berühren Brandblasen, besitzt ein spec. Gew. = 14,4. Es verdunstet schon bei gewöhnlicher Temperatur, siedet bei 356° und destillirt über. Das spec. Gew. des Dampfes ist 6,978, das VG. folglich 632,91 oder = $\frac{1}{2}$ MG. Wird das Sieden des Quecksilbers in einer offenen langhalsigen Phiole anhaltend unterhalten, so oxydiren sich die Quecksilberdämpfe zu rothem Oxyde, welches sich in krystallinischer Form an den Wänden des Gefässes niederschlägt, und also bereitet ehemals Mercurius praecipitatus per se genannt wurde. Bei gewöhnlicher Temperatur oxydirt sich das Quecksilber nicht, weder beim Stehen an der Luft, noch beim Schütteln damit; allein das gewöhnlich im Handel vorkommende, welches fast immer Beimischungen von fremden, leicht oxydirbaren Metallen enthält, bedeckt sich an der Luft mit einer dünnen, schwarzgrauen Haut, einem Gemeng von Oxyd und Metall, welches sich nach dem Wegnehmen stets wieder erneuert. Unreines Quecksilber sieht daher immer blind aus, läuft nicht reinlich über weisses Papier, sondern hinterlässt Schmutz, bildet nicht runde, sondern längliche Tropfen, ist weniger flüssig und hängt sich an. — Man reinigt das Quecksilber am einfachsten auf die Art, dass man es längere Zeit (6—12 Tage) mit einer Mischung aus $\frac{1}{2}$ reiner Salpetersäure und 1 Theil Wasser, oder noch besser mit verdünnter salpetersaurer Quecksilberoxydlösung unter öfterem Umschütteln warm digerirt. Nach Verlauf einiger Zeit prüft man mittelst eines blanken Kupferbleches, worauf man einen Tropfen von der Flüssigkeit fallen lässt, ob sich noch Quecksilber darin aufgelöst findet. Ist diess der Fall, so trennt man das Metall mit Hilfe eines Trichters mit enger Mündung von der Flüssigkeit und wäscht es mit reinem Wasser wohl aus. Enthielt aber die Flüssigkeit kein Quecksilber, so muss eine neue Portion Salpetersäure oder Quecksilberlösung zugesetzt, und die Digestion fortgesetzt werden. Aus der Flüssigkeit kann man zuletzt das aufgelöste Quecksilber mittelst Kochsalzlösung als Calomel ausfallen.

b. Schüttelt man Quecksilber lange und anhaltend mit Luft, so wird es endlich in ein schwarzgraues Pulver verwandelt, welches indess nichts anderes ist, als ein Aggregat von äusserst feinen Quecksilberkügelchen, deren Zusammenfliessen durch eine, ein jedes Kügelchen umgebende, Luftschicht verhindert wird; solches fein zertheilte Quecksilber nannte man ehemals Aethiops per se. Etwas ähnliches

findet auch statt, wenn man das Metall mit irgend einem Pulver, welches keine chemische Wirkung darauf ausübt, zusammenreibt bis mit blossen Auge keine Metallkugeln mehr erkenntlich sind. Solche Zubereitungen, welche früher gebräuchlicher waren, als gegenwärtig, und für quecksilberoxydulhaltig gehalten wurden, waren unter anderen der Mercurius (s. Aethiops) alcalisatus aus Quecksilber und Kreide oder Magnesia, Mercurius gummosus aus Quecksilber und arabischem Gummi, Mercurius saccharatus aus Quecksilber und Zucker, Mercurius tartarisatus aus Quecksilber und Weinstein. Die graue Quecksilbersalbe, Unguentum Hydrargyri cinereum, enthält indess ausser metallischem Quecksilber noch etwas Quecksilberoxydul, und zwar um je älter, desto mehr. Wasser absorbirt Quecksilberdampf, wenn es damit eine Zeitlang gekocht wird; doch beträgt diess dem Gewichte nach so wenig, dass es durch Reagentien unmittelbar nicht erkannt werden kann. Diese Abkochung war ehemals unter dem Namen Aqua mercurialis (Eau des Négres) als Heilmittel berühmt.

c. Salzsäure, Phosphorsäure, Essigsäure und sonstige Pflanzensäuren sind ohne Wirkung auf das Quecksilber; von der Salpetersäure wird es unter Entwicklung von Stickoxydgas leicht aufgelöst, und zwar als Oxydul, wenn die Säure verdünnt und kalt, als Oxyd, wenn sie heiss und concentrirt in Ueberschuss angewandt wird, Schwefelsäure ist in der Kälte ohne Wirkung auf das Quecksilber, in der Hitze löst sie es rasch, unter Entwicklung von schwefeliger Säure, zu schwefelsaurem Quecksilberoxydul auf; in der Siedehitze entsteht schwefelsaures Quecksilberoxyd. Chlor und Jod vereinigen sich schon bei gewöhnlicher Temperatur mit dem Quecksilber zu Chlor- und Jodquecksilber. Schwefel schwieriger und nur bei Anwendung von Wärme. Kaustische Alkalien sind ohne Einwirkung. Mit vielen Metallen verbindet es sich leicht und bildet Legirungen, welche im Allgemeinen Amalgame genannt werden.

§ 320. *Erkennung und Prüfung.* Man erkennt das Quecksilber leicht am äusseren Ansehen. — Seine Reinheit bedingt die Abwesenheit jedes fremden Metalles, was sich ergibt:

- a. aus dem reinen Metallglanz;
- b. aus der vollständigen Verflüchtigung beim Erhitzen im Porzellantiegel über der Weingeistlampe in freier Luft;
- c. aus der vollständigen Unlöslichkeit in einer erhitzten Mischung aus einer Drachme Liq. Ferri muriatici oxydati und zwei Unzen Wasser, so dass die vom Quecksilber abfiltrirte Flüssigkeit, nachdem sie mit Aetzkalklauge in Uebermass heiss digerirt und dann vom Niederschlage abfiltrirt worden, bei naherigem Hinzumischen von Schwefelwasserstoffwasser weder vor, noch nach dem Zusatz von Salzsäure irgend eine Trübung erleidet — ein dunkler Niederschlag durch Schwefelwasserstoffwasser in der alkalischen Flüssigkeit würde Blei, ein weisser Zink zu erkennen geben, eine blassgelbe Trübung beim Ansäuern mit Salzsäure würde Zinn verrathen.

§ 321. *Quecksilberverbindungen.* a. Aus der oben angegebenen Wirkungsweise der Salpetersäure auf das Quecksilber ergibt sich, dass es mit Sauerstoff zwei verschiedene Verbindungen, Oxydul = Hg^2O , und Oxyd = HgO , eingeht, welche beide mit Säuren auch zwei eigene Klassen von Salzen erzeugen, nämlich Quecksilber-

oxydulsalze (Sales hydrargyrosi) und Quecksilberoxydsalze (Sales hydrargyrici), deren Gegenwart in Auflösungen durch nachstehendes charakteristisches Verhalten gegen mehrere Reagentien unterschieden erkannt werden kann:

Schwefelwasserstoffwasser und *Schwefelammonium* bewirken in Oxydullösungen sogleich einen schwarzen Niederschlag, Quecksilbersulfür, welcher im Ueberschuss des Fällungsmittels unlöslich ist, von Aetzkallilauge aber theilweise aufgenommen wird. — In Oxydlösungen entsteht bei geringem Zusatze des Reagens eine gelbbraune Trübung, welche beim Umschütteln weiss wird; bei weiterem Zusatze des Reagens geht der Niederschlag nach und nach in Gelb, Orange, Rothbraun, Graubraun und endlich ins vollkommene Schwarz über. Der weisse Niederschlag ist eine Verbindung von Schwefelquecksilber mit der in Auflösung befindlichen Quecksilberverbindung, der gefärbte Niederschlag ist ein Gemisch der weissen Verbindung mit schwarzem Schwefelquecksilber; der schwarze Niederschlag ist Quecksilbersulfid, welches von Aetzkallilauge unbedeutend aufgelöst wird.

Aetzkalliflüssigkeit bringt in Oxydullösungen einen schwarzen Niederschlag (Quecksilberoxydul) hervor, in Oxydlösungen, wenn sie kein Ammoniaksalz enthalten, einen blassgelben (Quecksilberoxydhydrat). Beide sind im Ueberschuss des Fällungsmittels unlöslich.

Aetzammoniak verhält sich gegen Oxydullösung wie Aetzkali, in oxydhaltiger bewirkt es einen weissen Niederschlag. Die Niederschläge sind ammoniakhaltige basische Salze.

Salzsäure und deren Salze erzeugen in Quecksilberoxydullösung noch bei 80000facher Verdünnung eine weisse Trübung und einen ähnlichen Niederschlag (Quecksilberchlorür), welcher in zugesetzter Salpetersäure unlöslich ist, und durch Aetzammoniak schwarz gefärbt wird. — In Quecksilberoxydlösung findet keine sichtbare Reaction statt, insofern nämlich das entstehende Chlorid gelöst bleibt.

Blausäure und *blausäurehaltige Körper* veranlassen in quecksilberoxydulhaltigen Flüssigkeiten eine Fällung von metallischem Quecksilber in Gestalt eines schweren grauen Pulvers, während die Flüssigkeit Cyanquecksilber aufgelöst zurückhält. — Mit Quecksilberoxydlösung findet keine sichtbare Reaction statt, weil das entstandene Quecksilbercyanid gelöst bleibt.

Jodkalium (Kali hydrojodicum) bringt in Quecksilberoxydullösungen einen grünlichgelben (Quecksilberjodür), in Quecksilberoxydlösungen einen rothen (Quecksilberjodid) und in oxyd- und oxydulhaltigen einen citrongelben (Quecksilbersesquijodid) Niederschlag hervor. Sammtliche Niederschläge sind in einem Ueberschuss des Fällungsmittels löslich, der erstere unter Ausscheidung von Metall.

Schwefelsaures Natron bringt in Quecksilberoxydullösung einen weissen (schwefelsaures Quecksilberoxydul), in Oxydlösung einen gelben (basisch-schwefelsaures Quecksilberoxyd) Niederschlag hervor.

Phosphorsäure bringt in salpetersaurer Quecksilberoxydullösung einen weissen (phosphorsaures Quecksilberoxydul), in überschüssiger Säure unlöslichen Niederschlag hervor; in salpetersaurer Quecksilberoxydlösung entsteht ebenfalls ein weisser, in überschüssiger Phosphor-

säure aber leicht löslicher Niederschlag von phosphorsaurem Quecksilberoxyd. Eine Auflösung von phosphorsaurem Natron verhält sich ähnlich.

d. Den beiden Oxyden des Quecksilbers entsprechen zwei Chlorverbindungen, Quecksilberchlorür (Kalomel § 327) und Quecksilberchlorid (Aetzsublimat § 224), ebenso zwei Jodverbindungen, Quecksilberjodür und Quecksilberjodid (§ 333. 335), aber nur eine Cyanverbindung, Quecksilbercyanid (§ 331), welche dem Oxyd entsprechend zusammengesetzt ist. Von diesen Verbindungen sind nur das Quecksilberchlorid und das Quecksilbercyanid in Wasser löslich. Die Lösung des erstern zeigt gegen vorstehende Reagentien (die Glaubersalzlösung und die Phosphorsäure ausgenommen, welche Quecksilberchloridlösung unverändert lassen) genau dasselbe Verhalten, wie die Lösung eines Quecksilberoxydsalzes; dagegen wird das Cyanquecksilber durch Alkalien nicht zerlegt, durch Schwefelwasserstoff aber sogleich schwarz niedergeschlagen unter Erzeugung von Blausäure, welche am Geruch erkennbar ist.

e. Ausserdem wird noch aus allen quecksilberhaltigen Flüssigkeiten ohne Unterschied durch viele Körper, welche eine starke Anziehung zum Sauerstoff äussern oder einer höheren Oxydation fähig sind, so unter andern durch leicht oxydable Metalle, wie Kupfer, Zink, Eisen, dann durch Phosphor, phosphorige Säure, schwefelige Säure, Ameisensäure, Zinnoxidul- und Eisenoxydulsalze, wenn sie in hinreichender Menge angewandt werden, das Quecksilber metallisch wieder hergestellt. Besonders ausgezeichnet in dieser Beziehung und zur Entdeckung geringer Mengen von Quecksilber in Flüssigkeiten vorzüglich geeignet, ist vor allen das erste der genannten Metalle, das

Kupfer. Bringt man nämlich von einer quecksilberhaltigen Flüssigkeit einige Tropfen auf ein blankes Kupferblech, so bedeckt sich das Kupfer nach einiger Zeit, wenn auch nur eine sehr kleine Spur von Quecksilber vorhanden ist, mit einem grauen Ueberzuge, der mit Papier gerieben, eine scheinbare Versilberung des Kupfers hervorbringt, welche durch Erhitzen wieder verschwindet. — Ein noch empfindlicheres Reductionsmittel Behufs der Entdeckung sehr geringer Spuren von aufgelöstem Quecksilber hat *J. Smithson* in Vorschlag gebracht, nämlich die

elektrische Kette. Man macht die zu prüfende Flüssigkeit durch einige Tropfen Salzsäure sauer, taucht darin eine einfache elektrische Kette, bestehend aus einem Eisendrath und einem darum gerollten Goldblättchen, und lässt das Ganze 2 bis 36 Stunden in gegenseitiger Berührung. Früher oder später färbt sich bei Vorhandensein von Quecksilber das Goldblättchen weiss. Um nun das gefällte Quecksilber isolirt zu erhalten, spült man die Kette mit Wasser ab, trocknet sie in gelinder Wärme, bringt sie dann dicht an den verengten Theil einer an beiden Enden offenen, 4 bis 5 Zoll langen, 1 Linie weiten Glasröhre, welche gegen das eine Ende zu in eine $1\frac{1}{2}$ bis 2 Zoll lange verengerte Spitze ausgezogen ist, leitet hierauf einen Strom trockenen Wasserstoffgases durch die Röhre und erhitzt endlich die Stelle, wo die Probe liegt, bis zum Glühen. Das Quecksilber wird sich nun im engern Theile der Röhre in Gestalt eines grauen Anfluges ablageren

und sich beim Reiben mit einem Glasstabe zu, dem bewaffnetem Auge sichtbare, Metallkügelchen vereinigen.

d. Auch auf trockenem Wege können die Quecksilberverbindungen im Allgemeinen, wenn sie in Substanz vorliegen, leicht erkannt werden. Man mengt die Probe mit trockener Soda, schüttet das Gemeng in eine an einem Ende zugeschmolzene Glasröhre, bedeckt es eine Linie hoch mit trockener Soda und erhitzt die Stelle von oben herab über der Weingeistlampe bis zum Glühen — das Quecksilber, wenn es vorhanden, sublimirt im kälteren Theile der Röhre als ein grauer Anflug, in welchem sehr leicht bei Berührung mit einem Glasstabe sichtbare Quecksilberkügelchen sich bilden.

HYDRARGYRUM BROMATUM.

Das Brom geht wie die übrigen Haloide mit dem Quecksilber zwei Verbindungen ein, welche in neuer Zeit als Arzneimittel in Anwendung genommen worden sind, und zuweilen sehr unrichtig als Hydrargyrum bromicum und hydrobromicum bezeichnet werden, nämlich:

1. Hydrargyrum bromatum mite s. insolubile.



Synonyme. Brometum hydrargyrosium, fälschlich Hydrargyrum oxydulatum hydrobromicum. *Protobromure de Mercure.* Quecksilberbromür, fälschlich bromwasserstoffsäures Quecksilberoxydul.

§ 322. *Bereitung und Eigenschaften.* Diese dem Quecksilberoxydul und dem Quecksilberchlorür (Calomel) entsprechende Verbindung wird gewonnen, indem man salpetersaure Quecksilberoxydulflüssigkeit so lange in eine Auflösung von Bromkalium in der 10fachen Wassermenge einträgt, als noch dadurch eine Trübung verursacht wird, wobei es jedoch besser ist, das Bromkalium etwas vorwalten zu lassen, als umgekehrt, weil sonst in solchem Falle leicht eine Verunreinigung des Präparats mit basisch-salpetersaurem Quecksilbersalz eintreten könnte. Indem man etwa $\frac{1}{20}$ von der Bromkaliumlösung bei Seite stellt, und dieses nach der vollständigen Ausfällung dem Gemisch zusetzt, ist es leicht, diese Bedingung zu erfüllen. Der Niederschlag wird in einem Filter gesammelt, mit destillirtem Wasser gut ausgesüsst und getrocknet.

Das Quecksilberbromür ist ein weisses, schweres Pulver, mit einem Stich ins Gelbliche, in Wasser, Weingeist und Säuren unlöslich, in der Hitze ohne Zerlegung sublimirbar, enthält in 100 Theilen 72,13 Quecksilber und 27,87 Brom und wird an seinem Verhalten beim Erhitzen mit Soda in einer an einem Ende verschlossenen Glasröhre erkannt. — Das erhitzte Gemeng giebt ein graues Sublimat von metallischem Quecksilber; der untere Theil der Röhre wird abgeschnitten, sammt dem Glührückstand zerrieben, und das Pulver in einem Probircylinder von weissem Glase mit Chlorwasser übergossen: die Flüssigkeit färbt sich gelbroth oder gelb.

II. Hydrargyrum bromatum corrosivum s. solubile.

Hg Br² = 2244,13.

Synonyme. Brometum hydrargyricum, fälschlich Hydrargyrum oxydatum hydrobromicum. *Deuto-bromure de Mercure.* Quecksilberbromid, bromwasserstoffsäures Quecksilberoxyd.

§ 323. *Bereitung und Eigenschaften.* Das Quecksilberbromid entspricht in seiner Zusammensetzung und giftigen Wirkung dem Quecksilberchlorid (Aetzsublimat) und wird nach *Mohr's* Angabe am besten folgendermaassen bereitet: man bringt in eine Flasche mit Glasstöpsel 3 Unzen Wasser, darauf 3 Drachmen Brom und $\frac{1}{2}$ Unze reines Quecksilber, verschliesst die Flasche und schüttelt anhaltend, bis alles Quecksilber verschwunden ist. Hierauf giesst man den Inhalt in eine Porcellanschale, spült die Flasche mit etwas reinem Wasser nach, erwärmt die Flüssigkeit bis zum Sieden, um sie zu concentriren und den geringen Ueberschuss von Brom zu entfernen, und filtrirt. Beim Erkalten krystallisirt das Quecksilberbromid in silberglänzenden, dünnen Blättchen oder plattgedrückten vierseitigen Säulen, worin auf dieselbe Menge Quecksilber doppelt soviel Brom, als im Bromür enthalten ist. Es schmilzt in der Hitze und verdampft unzersetzt, ist in 5 Theilen heissen, viel weniger in kaltem Wasser löslich, in Weingeist und Aether ist es leicht löslich. Die Auflösungen röthen Lakmuspapier und schmecken widerlich scharf, metallisch.

Man erkennt das Quecksilberbromid in ähnlicher Weise, wie das vorhergehende.

HYDRARGYRUM CHLORATUM CORROSIVUM.

Hg Cl² = 1708,47.

Synonyme. Chloretum hydrargyricum, Perchloridum s. Bichloretum s. Deutochloruretum Hydrargyri, Murias Hydrargyri corrosivus s. acerrimus, Mercurius sublimatus corrosivus, Hydrargyrum muriaticum corrosivum, Hydrargyrum oxydatum muriaticum, Hydrargyrum perchloratum. *Deutochlorure de Mercure, Sublimé corrosif.* Quecksilberchlorid, Aetzsublimat.

§ 324. *Bereitung und Eigenschaften.* Das Quecksilberchlorid, gewöhnlich Aetzsublimat genannt, wird in chemischen Fabriken auf trockenem Wege aus schwefelsaurem Quecksilberoxyd und Kochsalz (Natriumchlorid) durch Sublimation gewonnen, wobei einerseits schwefelsaures Natriumoxyd (Glaubersalz) und andererseits Quecksilberchlorid entsteht, nämlich:

Schwefelsaures Quecksilberoxyd	Natriumchlorid	Schwefelsaures Natron	Quecksilberchlorid
HgO SO ³	+ Na Cl ²	= NaO SO ³	+ Hg Cl ² .

Es kann auch unmittelbar auf nassem Wege durch Auflösen von Quecksilberoxyd in Chlorwasserstoffsäure, wobei zwischen beiden Körpern ein Wechseltausch der Bestandtheile stattfindet, erhalten werden.

Es besteht in 100 Theilen aus 74,1 Quecksilber und 25,9 Chlor, enthält demnach weder Sauerstoff noch Wasserstoff in seiner Mischung und wird nur mit Unrecht auch salzsaures Quecksilberoxyd (Hydrargyrum oxydatum muriaticum) genannt.

Das Aetzsublimat krystallisirt in farblosen, vierseitigen, prismatischen Säulen oder zarten Nadeln, gewöhnlich kommt es aber in Fragmenten von schüsselförmigen weissen Broten, welche durchscheinend sind, einen muscheligen Bruch und mattweisen Strich darbieten, das spec. Gew. ist = 5,43; es ist geruchlos, schmeckt scharf, ätzend, widerlich metallisch, wirkt höchst giftig. Es löst sich in 16 kaltem und 3 kochendem Wasser, in $2\frac{1}{2}$ kaltem Weingeist und 3 Aether auf. Die Auflösungen röthen Lackmuspapier, färben Veilchensaft grün und werden vom Sonnenlicht unter Absatz von Kalomel zersetzt und wirken dann auf Veilchensaft wie eine Säure. Zusätze von Salmiak, Kochsalz oder überhaupt von einem salzsauren Salze und selbst Salzsäure vermehren die Auflöslichkeit des Aetzsublimats in Wasser bedeutend, indem leichtlösliche Doppelsalze entstehen, und verhindern die Zersetzung durch das Licht, so wie sie auch überhaupt die Zersetzung des Aetzsublimats durch viele organische Substanzen, als Zucker, Gummi, Stärkemehl, wo nicht ganz verhindern, doch mindestens sehr verzögern. In der preussischen Pharmacopöe wird mit dem Namen Liquor Hydrargyri muriatici corrosivi *) eine Auflösung aus gleichen Gewichtstheilen Quecksilberchlorid und Chlorammonium (Salmiak) in 480 Th. Wasser bezeichnet. In dieser Flüssigkeit sind Aetzsublimat und Salmiak in chemischem Verbindungszustande enthalten, nämlich als chlorquecksilbersaures Chlorammonium, eine Verbindung, welche im krystallisirten Zustande auch unter dem Namen Sal Alembroth s. Sapientiae bekannt ist. Sie ist von der einfachen Sublimatauflösung besonders darin unterschieden, dass sie durch Kalkwasser, überhaupt durch ätzende und kohlensaure Alkalien, nicht rothbraun, sondern weiss gefällt wird. —

Bei richtiger Bereitung ist die Beschaffenheit dieser Flüssigkeit von der Art, dass, wenn man eine Unze davon mit genau einer halben Drachme von einer genau bereiteten Auflösung von 1 Theil trockenem kohlensauren Kali in 59 Theilen reinem Wasser vermischt, dann abfiltrirt und zu dem Filtrate abermals von der alkalischen Lösung zusetzt, — keine weitere Trübung entsteht, gegenfalls ist der Gehalt an Quecksilberchlorid grösser.

§ 325. *Zersetzungen, denen das Aetzsublimat unterworfen.* Kaustische fixe Alkalien (Kali, Natron, Kalk) in geringer Menge zu einer verdünnten Auflösung von Aetzsublimat in Wasser gesetzt bringen darin einen rothbraunen, aus Quecksilberoxyd und Aetzsublimat bestehenden Niederschlag hervor, welcher durch weitem Zusatz des Fällungsmittels hellgelb wird, sich in Oxydhydrat umwandelnd. So lange der Niederschlag noch rothbraun erscheint, hält die Flüssigkeit noch Aetzsublimat und Quecksilberoxyd gelöst; wenn der Niederschlag hellgelb geworden, aber nicht mehr; sie enthält dann nur noch etwas salzsaures Alkali und eine ganz geringe Menge Quecksilberoxyd in

*) Der Liquor mercurialis von *van Swieten* (Liquor siphyliticus Turneri, Mixtura mineralis Succorum) ist eine Auflösung von 1 Theil Aetzsublimat in einer Mischung aus 900 Wasser und 192 Weingeist. Der Pariser Codex lässt ihn bereiten durch Auflösen von 1 Theil Aetzsublimat in 1000 Theilen einer Mischung aus 900 Wasser und 100 Weingeist.

Auflösung. Ein Zusatz von Zucker, Gummi, Quittenschleim oder Honig zu der Sublimatlösung verhindert die Fällung von Quecksilberoxyd beim Hinzumischen des Alkalis, z. B. des Kalkwassers, doch setzt sich nach längerer Zeit ein grauer Bodensatz ab, welcher aus Kalomel und metallischem Quecksilber besteht, und welcher auch ohne den Zusatz des Alkalis entstanden sein würde, nur weit langsamer. Wenn das Alkali sogleich anfänglich zu der Sublimatlösung zugesetzt wird, so wird der einmal entstandene Niederschlag durch spätern Zusatz eines der genannten organischen Stoffe nicht wieder aufgelöst, geht aber nach einiger Zeit aus dem Gelben in das Graue über. Enthält die Sublimatauflösung gleichzeitig ein Ammoniaksalz, so ist der durch Alkali hervorgebrachte Niederschlag nicht gelb, sondern weiss. Kohlensaure fixe Alkalien, eben so Borax bringen in Sublimatauflösung rothbraune Niederschläge hervor, welche Verbindungen von Aetzsublimat mit Quecksilberoxyd in abweichenden Verhältnissen sind, bei gleichzeitiger Anwesenheit eines Ammoniaksalzes aber weisse. — Kaustisches und kohlensaures Ammoniak bewirkt einen weissen Niederschlag, welcher in überschüssigem Ammoniak in geringer Menge löslich ist, und dessen Entstehen durch die Gegenwart einer organischen Substanz mehr oder weniger verhindert wird. — Alkaliseife (*Sapo medicatus*) zerlegt die Sublimatauflösung und bewirkt einen Niederschlag, welcher eine in Wasser unlösliche Quecksilberoxydseife ist. — Schwefelwasserstoff, Schwefelalkalien und Jodkalium verhalten sich gegen eine Auflösung von Aetzsublimat wie oben § 321 angegeben; durch die Mitwesenheit organischer Substanzen wird das äussere Ansehen der Niederschläge mannigfaltig modificirt. — Eine Auflösung von salpetersaurem Silber bringt mit Aetzsublimat einen weissen käsigen Niederschlag von Chlorsilber hervor, und die Flüssigkeit enthält dann salpetersaures Quecksilberoxyd. — Gallustinctur ist ohne Wirkung, eben so schwefelsaure, salpetersaure, phosphorsaure und essigsäure Alkalien. — Metallisches Quecksilber entzieht der Sublimatauflösung allmählig alles Sublimat, sich damit in Kalomel umwandelnd, welches sich als ein graues Pulver am Boden des Gefässes ansammelt. Die graue Farbe wird durch fein eingemengtes regulinisches Quecksilber bedingt. — Wird Aetzsublimatlösung auf blankes metallisches Kupfer geträpelt, so bedeckt sich dieses mit einem weisslichgrauen Ueberzuge, und die Oberfläche des Metalles erscheint beim Reiben mit Papier silberglänzend. — Metallsalze, deren Basis einer höheren Oxydation fähig ist, z. B. Zinnoxidul- und Eisenoxydulsalze, scheiden aus der Sublimatauflösung anfänglich Kalomel, und endlich, wenn sie in hinreichender Menge zugesetzt werden, regulinisches Quecksilber ab. — Mineralsäuren sind selbst im concentrirten Zustande ohne Einwirkung.

In über Vegetabilien abdestillirten Wässern aufgelöst, erleidet das Aetzsublimat allmählig eine Reduction zu Kalomel oder metallischem Quecksilber, wenn gleichzeitig Einwirkung des Sonnenlichtes stattfindet; die Flüssigkeit röthet dann Veilchensaft. Dasselbe findet statt, wenn zu der Auflösung von Sublimat in reinem Wasser Gummi, Zucker, Zuckersäfte, Pflanzenschleim, vegetabilische Extracte zugesetzt werden; ein Zusatz von Salmiak oder Kochsalz hemmt die Zersetzung. In

Burgunderwein verursacht das Aetzsublimat Anfangs keine Trübung, doch tritt auch hier die eben bemerkte Reduction allmählig ein.

Unter allen organischen Substanzen übt aber das Eiweiss eine merkwürdige Einwirkung auf das Aetzsublimat aus, welche Veranlassung gegeben hat, darin ein besonderes wirksames Gegengift bei Sublimatvergiftungen aufzufinden. Setzt man zu einer Sublimatauflösung in Wasser aufgelöstes Eiweiss zu, so entsteht sogleich ein weisser flockiger Niederschlag, welcher eine Verbindung von Eiweiss und Quecksilberoxyd ist, während die Flüssigkeit freie Salzsäure enthält. 100 Theile frisches Eiweiss fallen 2 Theile in Wasser aufgelösten Sublimats vollständig aus; der Niederschlag ist in Wasser unlöslich, in geringer Menge löslich in überschüssigem Eiweiss, leicht löslich in reinen und kohlen-sauren Alkalien, ebenso in Auflösungen von Kochsalz und Salmiak, und kochsalzhaltigen Flüssigkeiten, z. B. Fleischbrühe. Metallisches Kupfer scheidet das Quecksilber aus diesen Auflösungen eben so leicht aus, wie aus einer sauren. Schwefelwasserstoff färbt die Auflösung braun oder schwarz, doch scheidet sich das gebildete Schwefelquecksilber nur sehr langsam ab. — Dem thierischen Eiweiss ähnlich verhält sich das vegetabilische Eiweiss und der in den Samen der Cerealien enthaltene Pflanzenleim oder Kleber (Gluten), und alle vegetabilischen Körper, welche diese Stoffe enthalten, als frische Pflanzensäfte, Samen-emulsionen, die verschiedenen Mehlarthen, die Mica panis. Nach *Taddei* machen 25 Gr. frischer oder 23 Gr. trockener Kleber, ebenso 5 — 600 Gr. Mehl 1 Gr. Aetzsublimat für den Thierkörper ungiftig. Gewöhnlich bedient man sich des letzteren als Einhüllungsmittel des Sublimats bei dessen arzneilicher Anwendung in Pillenform; weit zweckmässiger und sicherer ist aber zu gleichem Behufe das reine Amylum mit einem geringen Zusatze von Kochsalz. Amylum an und für sich wirkt nur sehr langsam zerlegend auf das Sublimat ein, Kochsalz hemmt durch seine Neigung, mit dem Sublimat eine chemische Verbindung einzugehen, auch diese langsame Zerlegung und bewirkt ausserdem, dass die Pillen ihre Leichtlöslichkeit beibehalten*).

*) *Pagenstecher* hat viele Versuche angestellt, in der Absicht den Einfluss kennen zu lernen, welchen mehrere organische Substanzen, mit denen das Sublimat in Verbindung verordnet zu werden pflegt, auf dieses ausüben. Ich theile hier einige derselben mit, da die Kenntniss der erhaltenen Resultate für den praktischen Arzt nicht ohne Interesse sein dürfte.

Rad. Althaeae. Eine Unze Eibischaufguss (1 : 8) mit 4 Gran Sublimat in Wasser gelöst zusammengebracht, brachte sogleich keine auffallende Veränderung hervor. Nach einer Stunde trat Trübung ein und es setzte sich nach und nach ein lockerer gelblichbrauner Niederschlag ab. Die abgessene klare Flüssigkeit gab mit Kalkwasser noch einen gelben Niederschlag und Aether entzog derselben noch etwas Sublimat. Der Niederschlag enthielt Kalomel, aber kein Quecksilberoxyd.

Stip. Dulcamarae. Eine Unze des braungelben Aufgusses mit einer halben Unze Sublimatauflösung (1 : 60) vermischt, wurde schon nach wenigen Minuten trübe, und es lagerte sich ein Niederschlag ab, welcher sich allmählig vermehrte. Die Flüssigkeit erschien dann nur noch sehr blass gefärbt, enthielt aber noch unverändertes Sublimat. Der Niederschlag enthielt Quecksilberoxyd und Kalomel.

Rad. Glycyrrhizae. Eine Unze des braunroth gefärbten Aufgusses mit einer halben Unze Sublimatsolution vermischt, wurde bald trübe. Die abgelagerte Flüssigkeit hatte nach 24 Stunden eine hellere Farbe angenommen, enthielt aber noch unzersetzes Sublimat. Der Bodensatz enthielt Quecksilberoxyd und Kalomel.

Auch mit dem thierischen Faserstoffe und dem organischen Gewebe überhaupt geht das Aetzsublimat eine unlösliche Verbindung ein, wodurch diese Stoffe die Fähigkeit erhalten, der Verwesung zu widerstehen. Man bedient sich daher des Sublimats zur Verwahrung gewisser anatomischer Präparate, und man hat ihn auch mit glücklichem Erfolge angewandt, um Leichen vor der Fäulniss zu bewahren, indem

Rad. Columbo. Eine Unze des ziemlich dunkel gefärbten Aufgusses mit einer halben Unze Sublimat vermischt, trübte sich erst nach 48 Stunden, und es setzte sich ganz allmählig ein hell schmutzgelber Niederschlag in äusserst geringer Menge ab, derselbe enthielt kein Quecksilberoxyd und nur sehr wenig Kalomel. Die Flüssigkeit war um vieles heller geworden und durch Reagentien war darin noch ein bedeutender Sublimatgehalt nachzuweisen.

Cortex Quercus. Eine Unze des dunkelbraunen Aufgusses mit einer halben Unze Sublimatauflösung vermischt, trübte sich bald. Nach einigen Stunden hatte sich ein röthlichbrauner, ziemlich reichlicher Niederschlag abgeschieden, welcher Quecksilberoxyd und auch Kalomel enthielt. Die Flüssigkeit war noch sublimathaltig.

Rad. Saponariae. Der Aufguss gab durch Vermischung mit Sublimatauflösung auch nach 6 Stunden noch keine Veränderung zu erkennen.

Rad. Sassaparillae Aderthalb Unzen des dunkelbraunen Aufgusses mit 3 Drachmen Sublimatauflösung vermischt, blieben Anfangs unverändert. Nach einer Stunde erfolgte Trübung und nach 3 Stunden ein dunkelbrauner Niederschlag. Die Flüssigkeit war um Vieles heller, zeigte aber noch einen nicht unbedeutenden Sublimatgehalt. Das Abgelagerte enthielt nur sehr wenig Kalomel.

Cort. Chinae. Der weissgelbe Aufguss gab mit Sublimatauflösung augenblicklich einen bedeutenden röthlich-weißen Niederschlag. Die überstehende Flüssigkeit war kaum merklich gefärbt und Reagentien gaben darin keine oder doch nur höchst schwache Spuren eines Quecksilbergehaltes zu erkennen. Der Niederschlag enthält alles Quecksilber im Zustande von Oxyd.

Rad. Graminis. Der hellbraune vollkommen durchsichtige Aufguss trübte sich erst nach einer Stunde und es bildete sich allmählig ein gelblich weisser Absatz, welcher sich im Wesentlichen wie Kalomel verhielt. Die Flüssigkeit hielt noch etwas Quecksilber zurück.

Lignum Quassiae. Der Aufguss zersetzte das Aetzsublimat ebenfalls nur sehr langsam.

Zucker, Gummi, Quittenschleim zersetzten die Sublimatauflösung um so langsamer, je reiner sie angewandt wurden. So zeigte ein Gemisch aus anderthalb Unzen eines kaltbereiteten und wasserklaren Quittenschleims und einer Auflösung von 2 Gran Aetzsublimat in einer halben Unze Wasser nach 8 Tagen noch keine Veränderung.

Brotkrume. Zwei Drachmen weisse Brotkrume gaben mit 6 Granen Aetzsublimat und einer hinlänglichen Menge Wasser eine Pillenmasse, woraus nach dem völligen Austrocknen Aether fast allen angewandten Sublimat wieder aufnahm.

Succus Liquiritiae und Aetzsublimat in demselben Verhältnisse, wie im Vorhergehenden angewandt, lieferten eine Pillenmasse, woraus Aether kein Sublimat aufnahm; der Rückstand nach dem Verdunsten des Aethers reagirte sauer, enthielt aber kein Quecksilber.

Dieses abweichende Verhältniss des Lakritzensaftes von dem des Lakritzenaufgusses findet auch bei den andern Vegetabilien statt, wenn sie anstatt als Aufguss in Extractform angewandt werden und ist eine Folge der Veränderung, welche ersterer während des Verdampfens bis zur Extractdicke durch den Einfluss der höheren Temperatur und der atmosphärischen Luft erleidet.

Opium. Opiumaufguss schlägt die Sublimatauflösung vollständig nieder, so dass die abgeessene Flüssigkeit an damit digerirten Aether kein Sublimat abgibt. Quajakharz liefert mit Gummischleim und Sublimat eine Pillenmasse, woraus Aether und Wasser keine Quecksilberverbindung aufnehmen. Das Sublimat ist vollständig in Kalomel umgewandelt.

man sie einige Zeit vor dem Einkleiden in eine spirituöse Auflösung von Aetzsublimat eintränkt *).

§ 326. *Erkennung und Prüfung.* Man erkennt das Aetzsublimat in Substanz als solches an seinem Verhalten beim Erhitzen in der Glasröhre ohne und mit Zusatz von Soda: für sich erhitzt schmilzt es und sublimirt vollständig; mit Soda erhitzt, liefert es metallisches Quecksilber. — Die Reinheit ergibt sich:

a. aus der vollständigen Verflüchtigung beim Erhitzen auf Platinblech über der Weingeistlampe;

b. aus der fast vollständigen Auflöslichkeit in drei Theilen starken Weingeistes: ein geringer weisser Rückstand (Kalomel) findet gewöhnlich statt.

HYDRARGYRUM CHLORATUM MITE.

Hg² Cl² = 2974,30.

Synonyme. Hydrargyrum muriaticum mite Ph. Bor., Chloretum hydrargyrosus, Murias Hydrargyri mitis, Hydr. protochloratum, Mercurius dulcis, Calomelas (Panacea mercurialis, Panchymagogum minerale, Aquila coelestis s. alba, Filius Majae, Manna metallorum, Leo mitigatus). *Protochlorure de Mercure, Mercure doux, Sublimé doux.* Quecksilberchlorür, versüßtes Quecksilbersublimat, Calomel.

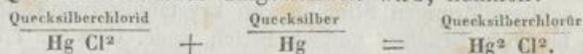
§ 327. *Bereitung.* Man bereitet dieses wichtige Arzneimittel sowohl auf trockenem als auch auf nassem Wege und unterscheidet in den Officinen daher auch Calomelas via sicca und C. v. humida paratum. Doch herrscht in chemischer Beziehung zwischen beiden Präparaten nicht die geringste Verschiedenheit, und wenn rücksichtlich der Wirksamkeit eine solche wirklich beobachtet worden ist, so hatte sie gewiss nur in dem verschiedenen Grade der mechanischen Zertheilung ihren Grund, welche bei dem auf trockenem Wege gewonnenen Präparat nicht so leicht und in so hohem Grade erzielt werden kann. — Diese beiden Bereitungsweisen sind folgende:

a. *auf trockenem Wege.* 3 Theile reines Quecksilber und 4 Theile Quecksilberchlorid werden möglichst genau mit einander vermengt, indem man, um das gefahrbringende Stäuben zu verhüten, die Masse dann und wann mit Weingeist anfeuchtet. Das Gemenge wird nun entweder in eine Retorte mit kurz abgesprengtem Halse oder in gewöhnliche grüne Arzneigläser geschüttet, und zwar so, dass die Gefässe nur zur Hälfte damit angefüllt sind. Die Mündung der Retorte wird mit einem lose schliessenden Kreidestöpsel verschlossen, die Mündung der Medicingläser aber am zweckmässigsten mit Salbenkruken ähnlichen Gläsern, deren Oeffnungsrand nach einwärts rinnenförmig umgebogen ist, überdeckt, damit sich das entweichende Metall und das Chlorid sammeln kann. Man setzt die Gefässe in ein zweckmässiges Sandbad, umgiebt sie bis an den Hals mit Sand und erwärmt nun das Sandbad allmählig soweit, bis weisse Dämpfe zu entweichen beginnen. Sobald dieser Zeitpunkt eingetreten ist, entfernt man behutsam den Sand bis

*) Ein wohlfeileres und minder gefährliches Aufbewahrungsmittel ist folgendes: Man nimmt 6 Theile Alaun und 3½ Theile Salpeter, löst jedes für sich in 128 Theilen kochenden Wassers, vermischt beide Auflösungen, und stellt durch 24 Stunden bei Seite. Nach Verlauf dieser Zeit giesst man die Flüssigkeit ab, und bewahrt sie zum Gebrauch auf.

fast zum Niveau des Gemisches und fährt mit Unterhaltung eines starken Feuers fort, bis auf dem Boden der Gefässe nichts mehr sichtbar ist. Man nimmt nun das noch sehr heisse Gefäss heraus und umhüllt es mit einem feuchten kalten Lappen, wodurch das Glas zerspringt und leicht von dem Sublimat abgenommen werden kann. Letzteres wird von dem etwa anhängenden metallischen Quecksilber sorgfältig gereinigt und auf dem Präparirsteine zum feinsten Pulver zerrieben, dieses aber wiederholt mit destillirtem Wasser ausgesüsst, bis das durch doppeltes Papier filtrirte Aussüswasser durch eingeleitetes Schwefelwasserstoffgas nicht die geringste Färbung oder Trübung erleidet.

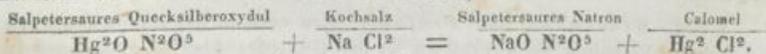
Der Vorgang bei obiger Operation besteht ganz einfach darin, dass 1 MG. Quecksilberchlorid durch Aufnahme von noch 1 MG. Quecksilber in Quecksilberchlorür umgewandelt wird, nämlich:



Die Materialien müssen innig vermengt sein, damit davon so wenig als möglich unvereinigt sich verflüchtige, gänzlich ist es aber doch nicht zu vermeiden, daher im oberen Theile des Gefässes immer ein grauer Anflug von metallischem Quecksilber und ein weisser Anflug von Quecksilberchlorid sichtbar ist. In früheren Zeiten glaubte man, dass das Quecksilberchlorür durch wiederholte Sublimationen immer mildere Eigenschaften erlange, insofern als die Verbindung immer inniger werde, und man belegte solche wiederholt sublimirte Präparate je nach der Anzahl von Sublimationen, welche sie erlitten, mit den Eingangs erwähnten abentheuerlichen Namen. Allein dass der dadurch beabsichtigte Zweck nicht erreicht wurde, geht daraus hervor, dass auch das reinste Quecksilberchlorür bei der Sublimation eine spurweise Entmischung erleidet und Anflüge von Metall und Quecksilberchlorid liefert.

b. *auf nassem Wege.* Die Bereitung des Quecksilberchlorürs auf nassem Wege durch Fällung einer kalt bereiteten Lösung von Quecksilber in Salpetersäure mittelst Kochsalz, findet man bereits in *Boerhave's Elementis Chemiae* angegeben, wo das Präparat *Mercurius præcipitatus albus* genannt wird, was daher nicht mit dem verwechselt werden darf, was gegenwärtig fast allgemein diesen Namen führt. Auch *Spielmann* in seiner *Pharmacopoea universalis* hat das gefällte Quecksilberchlorür unter gleichem Namen mit dem Synonyme *Mercurius cosmeticus Suecorum* aufgenommen. —

Die Darstellung wird am zweckmässigsten folgendermaassen ausgeführt: 1 Theil Chlornatrium (Kochsalz) wird in der 4fachen Menge destillirten Wassers gelöst, die Lösung in ein geräumiges glasirtes irdenes Gefäss filtrirt und in das Filtrat unter fortwährendem Umrühren 40 Th. salpetersaure Quecksilberoxydullösung von der in § 340 angegebenen Concentration, worin daher sehr nahe 3 Theile Quecksilber enthalten sind, eingetragen. — Durch Wechseltausch der Bestandtheile entsteht salpetersaures Natron und Quecksilberchlorür, welches in Gestalt eines schweren weissen Pulvers sich ausscheidet;



Dadurch, dass man die Quecksilberlösung in die Kochsalzlösung

einträgt, wird die Fällung von basisch-salpetersaurem Quecksilberoxydul, und durch die grosse Verdünnung die Bildung von Quecksilberchlorid verhindert.

Den Niederschlag lässt man absetzen, giesst die überstehende Flüssigkeit schnell ab, und wäscht den Bodensatz wiederholt so oft aus, bis das Aussüßwasser blaues Lakmuspapier unverändert lässt. Man sammelt hierauf den Niederschlag auf ein Filter und trocknet ihn in einem Spahnsieb über weissem Fliesspapier vollends aus.

§ 328. *Eigenschaften.* Das Kalomel enthält auf dieselbe Menge Quecksilber nur halb so viel Chlor als das Aetzsublimat, nämlich in 100 Theilen 85,09 Quecksilber und 14,91 Chlor. Sublimirt erscheint es in zarten, weissen, vierseitigen, pyramidalen Säulen, gewöhnlicher in derben schüsselförmigen Stücken von krystallinischem Gefüge, concentrisch-fasrigem Bruche, gelbem Strich, spec. Gew. = 7,7, ist geruch- und fast geschmacklos. Das präparirte ist ein schweres weisses Pulver mit einem kleinen Stich ins Gelbe. Das präcipitirte ist ein blendend weisses Pulver, welches durch Schlagen zwischen zwei harten Körpern ebenfalls jenen gelben Stich erhält. Es wird am Tageslichte grau, ist in Wassr, Weingeist, Aether und Säuren unlöslich, verflüchtigt sich beim Erhitzen gänzlich, ohne vorher zu schmelzen, und sublimirt, indem dabei ein kleiner Theil in Aetzsublimat und metallisches Quecksilber zerlegt wird.

§ 329. *Zersetzungen, denen das Kalomel unterworfen.* Auch durch Kochen des Kalomels mit Salzsäure, Salmiak- und Kochsalzauflösung wird Aetzsublimat erzeugt und metallisches Quecksilber ausgeschieden; sogar blosses Wasser und Alkohol bringen bei anhaltendem Sieden eine ähnliche Wirkung hervor. — Chlor und Chloralkalien verwandeln das Kalomel in Aetzsublimat, ebenso Jod, bei gleichzeitiger Bildung von Jodquecksilber. — Blausäure und blausäurehaltige destillirte Wässer veranlassen die Bildung von Cyanquecksilber und Aetzsublimat; cyanhaltige Salze, z. B. Kali borussicum, erzeugen damit ebenfalls Cyanquecksilber. — Kaustische und kohlen-saure fixe Alkalien zersetzen das Kalomel und verwandeln es theilweise in schwarzes Oxydul. Kohlen-saure Erden (Conchae praeparatae, Magnesia alba) bringen bei Gegenwart von Wasser dieselbe Wirkung hervor, doch viel langsamer. Kohlen-saures und ätzendes Ammoniak verwandeln das Kalomel in ein schwarzgraues Pulver, welches nach Kane eine Verbindung aus Quecksilberchlorür mit Quecksilberamidür ($= \text{Hg}^2\text{Cl}^2 + \text{Hg}^2\text{N}^2\text{H}^4$) ist und ehemals unter dem Namen Mercurius cinereus Saunderi officinell war. — In einem Gemeng aus Goldschwefel oder Kermes und Kalomel (Pulvis alterans Plumeri) findet auch bei Abschluss von Feuchtigkeit eine allmälige Wechselwirkung statt, das Gemenge wird grau, an der Luft feucht durch Bildung von Schwefelquecksilber und Chlorantimon, es wirkt nun heftig brechenerregend. Schwarzes Schwefelantimon, eben so auch reiner Schwefel sind ohne Wirkung.

§ 330. *Erkennung und Prüfung.* Man erkennt das Kalomel als solches an seinem Verhalten beim Erhitzen in der Glasröhre über der Weingeistlampe ohne und mit Soda. Für sich erhitzt, sublimirt es vollständig, ohne vorher zu

schmelzen; mit Soda erhitzt giebt es metallisches Quecksilber. — Die untadelhafte Beschaffenheit bedingt:

a. eine vollständige Verflüchtigung beim Erhitzen auf Platinblech — das auf trockenem Wege gewonnene und dann durch Präpariren auf dem Reibestein feinertheilte Präparat hinterlässt jedoch immer einen geringen fixen Rückstand, welcher von dem Präparirstein herrührt; die Menge desselben beträgt aber immer sehr wenig, und man wird leicht einen solchen Rückstand von einer absichtlich beigemischten fixen Substanz unterscheiden können;

b. eine vollkommene Abwesenheit von Aetzsublimat, wovon man sich folgendermaassen überzeugt. Man übergiesst in einem passenden Arzneiglase eine Drachme des zu prüfenden Kalomels mit der 8fachen Menge reinen Alkohols, schüttelt das Ganze durch 10 Minuten anhaltend untereinander, giesst es darauf auf ein doppeltes Filter, und prüft das Filtrat portionweise mit Schwefelwasserstoffwasser und mit einer verdünnten Lösung von salpetersaurem Silber — bei Abwesenheit von Sublimat bleiben beide genannte Reagentien ohne Wirkung gegenfalls bringt ersteres eine dunkle, letzteres eine weisse Trübung hervor;

c. vollständige Unlöslichkeit in verdünnter reiner Essigsäure. Man übergiesst in einem Arzneiglase eine Drachme des Kalomels mit einem Gemisch aus einer halben Unze concentrirten Essigs und eben so viel destillirten Wassers, schüttelt das Ganze 10 Minuten lang durch einander, filtrirt dann durch doppeltes Fliespapier und prüft das Filtrat mit Schwefelwasserstoffwasser auf Quecksilber, mit Silberauflösung auf Salzsäure, mit concentrirter rectificirter Schwefelsäure, wozu man einige Tropfen einer gesättigten Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul zugefügt, auf Salpetersäure. — Die Gegenwart von Quecksilber in der essigsäuren Flüssigkeit würde bei gleichzeitigem Vorhandensein von Salzsäure eine Verunreinigung des Präparats entweder mit Aetzsublimat oder mit weissem Präcipitat, und bei gleichzeitigem Vorhandensein von Salpetersäure eine Verunreinigung mit basisch-salpetersaurem Quecksilbersalz zu erkennen geben.

HYDRARGYRUM CYANATUM.

Hg Cy² = 1593,10.

Synonyme. Cyanetum s. Cyanuretum hydrargyricum, Hydrargyrum hydrocyanicum s. zooticum s. borussicum s. cyanogenatum. *Cyanure de Mercure* ou *mercurique*, *Prussiate de Mercure*. Cyanquecksilber, Quecksilbercyanid, Blausstoffquecksilber, blausaures Quecksilber.

§ 331. *Bereitung und Eigenschaften.* Man übergiesst in einem passenden Glase mit weiter Mündung 2 Theile fein zerriebenes Quecksilberoxyd mit 25 Theilen destillirtem Wasser, und leitet das sich aus 4 Theilen krystallisirtem Blutlaugensalz mittelst 1½ Theilen Schwefelsäure, welche mit der doppelten Wassermenge verdünnt wird, entbindende Cyanwasserstoffgas hinein. Man befördert durch zuweiliges Umschütteln die Auflösung des Quecksilberoxyds, filtrirt endlich die Flüssigkeit, um die etwa darin schwimmenden Staubtheilchen zu entfernen, und lässt sie an einem warmen Orte langsam zur Krystallisation verdampfen. — Bei diesem Proceß verbindet sich der Sauerstoff des Metalloxydes mit dem Wasserstoffe der Blausäure zu Wasser, und das Cyan tritt an das Metall, damit Cyanquecksilber erzeugend, so dass demnach die erhaltene Verbindung nur mit Unrecht blausau-

res Quecksilber genannt werden kann, wie zuweilen geschieht, da sie weder Wasser- noch Sauerstoff als Bestandtheile enthält, sondern in 100 Theilen aus 79,32 Quecksilber und 20,68 Cyan zusammengesetzt ist, auch beim Erhitzen in diese Bestandtheile zerfällt (vgl. S. 282. Anmerk.); die chemische Constitutionsweise entspricht der des Quecksilberoxydes, eine dem Quecksilberoxydul entsprechende Zusammensetzung, ein Quecksilbercyanür, existirt nicht.

Das Cyanquecksilber krystallisirt in weissen, undurchsichtigen, vierseitigen Prismen, ist geruchlos, schmeckt scharf metallisch und langdauernd widerlich. Zuweilen erscheint es auch in kleinen nadelförmigen Krystallen, dann enthält es aber gleichzeitig Quecksilberoxyd aufgelöst, und die Auflösung in Wasser reagirt alkalisch. Es ist in 8 Theilen kaltem Wasser, etwas schwerer in Weingeist löslich, wird weder durch Schwefel- noch durch Salpetersäure zersetzt, wohl aber von Salzsäure unter Erzeugung von Blausäure und Aetzsublimat. Schwefelwasserstoff fällt schwarzes Schwefelquecksilber und gleichzeitig entsteht Blausäure, welche am Geruch erkannt werden kann. Mit Jodkalium giebt es einen rothen Niederschlag, welcher von einem Ueberschusse der einen, so wie der andern Verbindung zu einer farblosen Flüssigkeit aufgelöst wird. Kaustische und kohlen saure Alkalien sind ohne Wirkung; blankes Kupfer verhält sich wie gegen die übrigen quecksilberhaltigen Auflösungen. — Das Cyanquecksilber verbindet sich mit vielen Cyan-, Chlor- und Jodalkalimetallen, auch mit vielen Sauerstoffsalzen, so mit chromsaurem und ameisensaurem Kali und mit salpetersaurem Silberoxyd, zu Doppelsalzen.

§. 332. *Erkennung und Prüfung.* Man erkennt das Cyanquecksilber als solches am schnellsten mittelst einer Auflösung von Zinnchlorür (salzsaurem Zinnoxydul), welches daraus Blausäure entwickelt und metallisches Quecksilber niederschlägt. — Die gute Beschaffenheit ergibt sich:

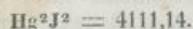
a. aus der vollständigen Verflüchtigung beim Erhitzen und Glühen auf Platinblech über der Weingeistlampe;

b. aus der vollständigen Auflöslichkeit in Wasser zu einer neutralen Flüssigkeit, welche weder durch Salzsäure noch durch Aetzkali eine Trübung erleidet.

HYDRARGYRUM IODATUM.

Das Jod geht mit Quecksilber drei Verbindungen ein, welche in neuerer Zeit als Arzneimittel empfohlen worden sind und zuweilen fälschlich als hydrojodsäure Salze (Hydrargyrum hydrojodicum) bezeichnet werden.

I. Hydrargyrum iodatum viride.

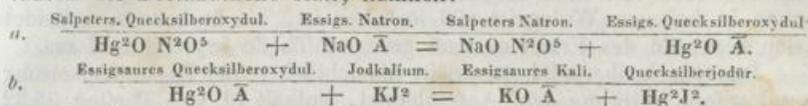


Synonyme. Hydrargyrum iodatum Ph. Hamb. Jodetum hydrargyrosium, Hydrargyrum oxydulatum hydrojodicum. *Protojodure de Mercure.* Quecksilberjodür, grünes Jodquecksilber.

§ 333. *Bereitung und Eigenschaften.* 4½ Unze salpetersaure Quecksilberoxydulflüssigkeit von der in § 340 angegebenen Stärke werden mit der 10fachen Menge destillirten Wassers verdünnt, dazu eine

Auflösung von 5 Drachmen krystallisirtem essigsauern Natron und darauf eine Auflösung von 2 Drachmen Jodkalium in 8 Unzen destillirtem Wasser unter Umrühren zugefügt. Man fährt mit dem Umrühren eine Zeitlang fort, lässt dann den Niederschlag absetzen, giesst die überstehende Flüssigkeit ab und sammelt den Niederschlag in einem Filter, worauf man ihn mit destillirtem Wasser gut aussüsst und in gelinder Wärme zwischen Fliesspapier austrocknet. —

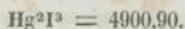
Bei diesem Prozesse findet zuerst zwischen dem salpetersauren Quecksilberoxydul und dem essigsauern Natron und darauf zwischen dem essigsauern Quecksilberoxydul und dem Jodkalium ein Wechseltausch der Bestandtheile statt, nämlich:



Man könnte auch unmittelbar die Jodkaliumlösung in die verdünnte salpetersaure Quecksilberoxydulflüssigkeit eintragen, aber es bildet sich dann durch die Wirkung der vorwaltenden Salpetersäure leicht etwas Sesquijodür, welches sich dem Jodür beimengt und dessen Farbe heller macht; durch die im Obigen vorgeschriebene Anwendung von essigsauern Natron wird dieses vermieden.

Das Quecksilberjodür ist in seiner Zusammensetzung dem Quecksilberchlorür (Calomel) entsprechend, enthält in 100 Theilen 61,77 Quecksilber und 38,23 Jod. Es ist ein dunkelgrünes Pulver, weder in Wasser noch in Weingeist löslich, wird durch reine, kohlen-saure und geschwefelte Alkalien, ebenso auch durch blausäurehaltige Substanzen zerlegt und zerfällt beim langsamen Erhitzen in Metall und Jodid.

II. Hydrargyrum iodatum citrinum.

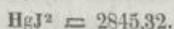


Synonyme. Jodetum sesquihydrargyrosum *Sesquijodure de Mercure.* Quecksilbersesquijodür, gelbes Jodquecksilber.

§ 334. *Bereitung und Eigenschaften.* Diese Verbindung, worin auf dieselbe Menge Quecksilber ein halbmal mehr Jod als im Jodür enthalten, und wovon keine entsprechende Sauerstoff- und Chlorverbindung bekannt ist, wird ganz in ähnlicher Weise, wie die vorhergehende bereitet, mit dem einzigen Unterschiede, dass man in die Auflösung des Jodkaliums vor dem Zumischen derselben zur Quecksilberlösung noch $22\frac{1}{2}$ Gr. Jod auflöst. —

Es ist ein schön citrongelbes Pulver, in Wasser, Weingeist und Kochsalzlösung unlöslich.

III. Hydrargyrum iodatum rubrum.



Synonyme. Jodetum hydrargyricum, Hydrargyrum perjodatum s. bijodatum Ph. Hamb. *Deutojodure de Mercure.* Quecksilberjodid, rothes Jodquecksilber.

§ 335. *Bereitung und Eigenschaften.* Man löst 17 Theile

Quecksilberchlorid (Aetzsublimat) in der 20fachen Menge destillirten Wassers und fügt dazu unter Umrühren eine Auflösung von 20 Th. Jodkalium in der 4fachen Wassermenge. Durch Wechseltausch der Bestandtheile entsteht Chlorkalium, welches gelöst bleibt, und Quecksilberjodid welches sich als ein schweres Pulver abscheidet, dessen anfänglich gelbe Farbe sehr bald in schön carmoisinroth übergeht. Es wird auf einem Filter gesammelt, mit reinem Wasser ausgesüsst und getrocknet. Wünscht man es krystallisirt zu erhalten, so löst man sowohl das Quecksilberchlorid als auch das Jodkalium in heissem alcoholisirtem Weingeist auf, vermischt beide Flüssigkeiten noch warm mit einander und lässt langsam erkalten. Das Quecksilberjodid, welches in heissem Weingeist viel löslicher ist, als in kaltem, scheidet sich während des Erkalten zum grössten Theile krystallinisch aus.

Das Quecksilberjodid entspricht hinsichtlich seiner Zusammensetzung und seiner Wirkung dem Aetzsublimat, enthält in 100 Theilen 55,32 Quecksilber und 44,68 Jod, ist roth, in Wasser sehr wenig, leichter in Weingeist, Säuren und Alkalien löslich, ebenso in Auflösungen von Jodkalium, Kochsalz, Salmiak, Aetzsublimat und Quecksilberoxydsalzen. — Erhitzt man es, so wird es bei einer gewissen Temperatur gelb; stärker erhitzt, schmilzt es und sublimirt in gelben Krystallen, welche, bis zu einem gewissen Punkte erkaltet, plötzlich roth werden. Einzelne Krystalle erhalten sich längere Zeit; eine kleine Erschütterung derselben bewirkt aber die Umänderung der gelben Farbe in die rothe, womit gleichzeitig eine Formänderung verbunden ist, so dass demnach die Farbe mit der Krystallform in Beziehung steht. Mit vielen Salzen giebt das Quecksilberjodid krystallisirbare Doppelsalze in bestimmten Verhältnissen.

§ 336. *Erkennung* Man erkennt die Jodquecksilberverbindungen an dem Verhalten beim Erhitzen in der Glasröhre über der Weingeistlampe, sie schmelzen und sublimiren in kleinen tafelförmigen Krystallen, die Anfangs gelb sind und beim Erkalten roth werden. Mit saurem schwefelsauren Kali gemengt und erhitzt, entwickeln sie violette Joddämpfe. — Die Reinheit ergibt sich aus der vollständigen Flüchtigkeit.

HYDRARGYRUM NITRATUM.

§ 337. Die Salpetersäure liefert sowohl mit Quecksilberoxydul als auch mit Quecksilberoxyd Verbindungen, welche beide in flüssiger Form officinell sind und sich in ihrer Wirkung auf den Organismus eben so wesentlich unterscheiden wie Quecksilberoxydul und Quecksilberoxyd selbst. Die ehemals unter den Namen Mercurius liquidus, Mercurius nitrosus, Liquor Bellostii, Aqua mercurialis, Liquor Hydrargyri nitrici Ph. Bor. Edit. 3ae, welche in Folge ihrer Bereitungsweisen gemischte Auflösungen von Oxydul und Oxyd in schwankenden Verhältnissen waren, sind daher mit Recht aus den neueren Pharmacopöen verbannt und an deren Stelle die beiden genau geschiedenen oben erwähnten Auflösungen aufgenommen.

I. Liquor Hydrargyri oxydato-nitrici.

Synonyme. Liquor Hydrargyri s Mercurii nitrici oxydati, Nitras hydrargyricus liquidus, Mercurius nitrosus calide paratus. *Nitrate liquide de Peroxyde de Mercure.* Salpetersaure Quecksilberoxydflüssigkeit.

§ 338. *Bereitung und Eigenschaften.* Man zerreibt in einem Porcellanmörser mit Ausguss 1 Theil Quecksilberoxyd mit 2 Th. reinem Wasser möglichst fein und mischt nun in kleinen Portionen reine Salpetersäure so lange zu, bis alles rothe Pulver verschwunden. Man filtrirt hierauf durch weisses Fliesspapier in ein tarirtes Glas, bestimmt, nachdem die Flüssigkeit abgelaufen, das Gewicht, und spült endlich Mörser und Filter mit so viel reinem Wasser nach, als das Gewicht der filtrirten Flüssigkeit weniger als 8 Theile beträgt. — Eine farb- und geruchlose, wasserhelle Flüssigkeit von saurem, metallisch ätzendem Geschmacke, deren spec. Gew. 1,175 bis 1,185 beträgt und worin in 8 Theilen 1 Theil Quecksilberoxyd enthalten ist. Sie wird durch Weingeist und Aether, nicht durch Gummi Auflösung gefällt, doch färbt sich die Mischung unter dem Einflusse des Lichts allmählig rosenroth. Gallustinktur erzeugt damit einen orangegelben Niederschlag. Im übrigen bietet der Liquor alle dem Quecksilberoxydsalzen im Allgemeinen eigenthümlichen Zersetzungen (§ 321) dar, daher bei ärztlicher Anwendung die hierauf bezüglichen Vorsichtsmaasregeln beobachtet werden müssen.

Die eben beschriebene salpetersaure Quecksilberoxydflüssigkeit enthält neutrales salpetersaures Quecksilberoxyd (HgON^2O^5) aufgelöst, welches jedoch nicht in fester Form erhalten werden kann, denn versucht man die Auflösung durch Verdunsten zu concentriren, so krystallisirt beim Erkalten ein basisches Salz ($2\text{HgO} + \text{N}^2\text{O}^5 + 2\text{H}^2\text{O}$) heraus. Dieses basische Salz (Nitras bihydrargyricus, Hydrargyrum nitricum oxydatum crystallisatum) bereitet man am zweckmässigsten folgendermaassen: man übergiesst in einer Porzellanschale mit flachem Boden 1 Theil reines Quecksilber mit 2 Theilen officineller reiner Salpetersäure von 1,20, setzt die Schale in warmen Sand, bis alles Quecksilber verschwunden und ein mittelst eines Glasstabes herausgenommener Tropfen auf ein Uhrglas gebracht, beim Zusatz von verdünnter Salzsäure nicht getrübt wird. Man giesst hierauf zu der noch heissen Lösung 1 Theil warmes destillirtes Wasser, rührt mit einem Glasstabe um und setzt die Schale an einem kalten Orte zur Krystallisation hin. Die von den Krystallen abgelaufene saure Flüssigkeit kann entweder durch Aetzkalklauge (§ 403.) zu Quecksilberoxyd, oder durch Eingiessen in eine verdünnte Glaubersalzlösung zu Mineralturpeth (§ 348.) oder endlich durch Eingiessen in eine sehr verdünnte Auflösung von Jodkalium zu Quecksilberjodid ausgefällt werden. Um im letzteren Falle die zur Ausfällung nöthige Menge des anzuwendenden Jodkaliums genau zu ermitteln, müssen die gewonnenen Krystalle gewogen werden. Durch Division mit 1,435 erfährt man, wieviel metallisches Quecksilber darin enthalten ist und durch Abzug dieses letzteren von der ursprünglich angewandten Menge, wieviel in der Mutterlauge zurückgeblieben ist. Letzteres mit 1,634 multiplicirt giebt die zur Ausfällung nöthige Menge Jodkalium.

§ 339. *Erkennung und Prüfung.* Man erkennt die salpetersaure Quecksilberoxydlösung als solche an den Reactionen, welche Schwefelwasserstoffwasser und Kalkwasser in der mit Wasser verdünnten Flüssigkeit hervorbringen. Das

erstere Reagens bringt nämlich bei allmählichem Hinzumischen einen Niederschlag hervor, welcher in dem Maasse als man mit dem Zumischen fortfährt, alle Nüancen von schmutzigweiss bis schwarz durchläuft, und endlich vollständig schwarz wird. Kalkwasser bewirkt einen rothen, endlich ins Pomeranzengelbe übergehenden Niederschlag. Die Salpetersäure wird an der dunkelbraunen Färbung erkannt, welche eintritt, wenn zu einem Gemisch aus einigen Tropfen von der Flüssigkeit und concentrirter Schwefelsäure aufgelöstes schwefelsaures Eisenoxydul zugesetzt wird.

— Die gesetzmässige gute Beschaffenheit wird erkannt:

a. aus dem Vorhandensein der obengenannten physischen Eigenschaften:

b. aus dem Ausbleiben jeder Reaction beim Zusatze von Salzsäure und von Silbersolution — ein weisser Niederschlag würde im ersteren Falle Quecksilberoxydul, im zweiten Aetzsublimat verrathen.

II. Liquor Hydrargyri oxydulato-nitrici.

Synonyme. Liquor Hydrargyri s. Mercurii nitrici oxydulati, Nitras hydrargyrosus liquidus, Mercurius nitrosus frigide paratus. *Nitrate liquide de Protoxyde de Mercure.* Salpetersaure Quecksilberoxydullflüssigkeit.

§ 340. *Bereitung und Eigenschaften.* Man gewinnt dieses Präparat am zweckmässigsten folgendermaassen: man übergiesst in einem passenden Kolben mit flachen Boden 3 Theile Quecksilber, welches vorher nach der in § 319. angegebenen Weise mittels verdünnter Salpetersäure gereinigt worden ist, mit einer Mischung aus $1\frac{1}{2}$ Theilen reiner Salpetersäure von 1,22 und $1\frac{1}{2}$ Theil destillirtem Wasser und setzt den Kolben in ein warmes Sandbad, doch so, dass nur der Boden auf dem warmen Sande ruht. Nach 24stündiger Digestion giesst man die Flüssigkeit in eine geräumige feste Flasche, welche wohl 14 Theile Wasser zu fassen vermag, behutsam vom ungelösten Quecksilber ab, wäscht dieses noch mit 3 Theilen reinem Wasser aus, und wägt endlich wie viel es an Gewicht verloren. Sollte der Gewichtsverlust mehr als ein Theil betragen, so wird zu der abgegossenen Flüssigkeit noch so viel Salpetersäure von 1,22 zugesetzt, dass das Verhältniss der Säure zum aufgelösten Quecksilber = $1\frac{1}{2} : 1$ sei. Man prüft hierauf ob die Lösung oxydhaltig ist, indem man etwas davon mit einer verdünnten Kochsalzlösung niederschlägt, abfiltrirt, und das Filtrat mit Schwefelwasserstoffwasser in Uebermaass vermischt. Entsteht eine gelbliche bald in schwarz übergehende Trübung, so ist Quecksilberoxyd vorhanden, und man muss in solchem Falle etwa $\frac{1}{2}$ des abgesonderten Quecksilbers in die Flasche zurückgeben, diese mit einem guten Korkpfropfen verschliessen und so lange stark umschütteln, bis bei einer wiederholten Prüfung kein Quecksilberoxyd mehr darin erkannt wird. Sobald dieser Zeitpunkt eingetreten ist, setzt man noch so viel Wasser zu, als erforderlich ist, um das spec. Gewicht der Flüssigkeit auf 1,10 zu bringen. Bei richtig ausgeführter Operation wird aber dieses so viel betragen, dass das Gewicht der gesammten Auflösung sich zum Gewichte des aufgelösten Quecksilbers verhält = $13\frac{1}{2} : 1$.

Die salpetersaure Quecksilberoxydullösung ist eine wasserhele farb- und geruchlose sauer reagirende Flüssigkeit von metallisch herbem Geschmack, spec. Gewicht = 1,10, worin in 12 Theilen ein Theil

Quecksilberoxydul enthalten ist. Sie wird durch Alkohol und Aether gefällt; Gallustinktur erzeugt darin einen bräunlichgelben, Gummi, Eiweiss, Pflanzenschleim und Thierleim einen weissen Niederschlag, und die Flüssigkeit färbt sich nach einiger Zeit rosenroth; die thierische Oberhaut wird davon violett gefärbt. Ausserdem bietet noch der Liquor alle den Quecksilberoxydulsalzen im Allgemeinen eigenthümliche Zerlegungen dar (§ 321), daher vor Allem das gleichzeitige Verordnen desselben mit Salzsäure und salzsauren Salzen, Blausäure und blausauren Salzen, reinen, kohlen-sauren und geschwefelten Alkalien, ebenso mit phosphorsauren Alkalien und organischen Substanzen vermieden werden muss. —

Die eben beschriebene salpetersaure Quecksilberoxydulflüssigkeit enthält ein saures Salz gelöst, das für sich nicht darstellbar ist; wird sie verdunstet und krystallisiren gelassen, so schießt neutrales salpetersaures Quecksilberoxydul ($\text{Hg}^2\text{ON}^2\text{O}^5 + 2\text{H}^2\text{O}$) in Krystallen an, welches nur in wenig Wasser unverändert löslich ist, von vielem aber in ein saures und ein basisches von grünlich gelber Farbe zersetzt wird. Hat man die Salpetersäure mit einem grossen Ueberschuss an Quecksilber längere Zeit digerirt, so krystallisirt ein farbloses basisches Salz ($3\text{Hg}^2\text{O}^2\text{N}^2\text{O}^5 + 3\text{H}^2\text{O}$). Dieses letztere Salz bildet sich auch zuweilen in dem officinellen Liquor, wenn dieser sehr lange mit metallischem Quecksilber in Berührung aufbewahrt wird; indem es herauskrystallisirt, bedingt es ein Schwächerwerden des Liquors. — Das neutrale und das basische Quecksilberoxydulsalz kann man leicht an ihrem verschiedenen Verhalten beim Zusammenreiben mit Kochsalzlösung erkennen. Das erstere giebt einen weissen (Kalomel), das zweite einen grauen Niederschlag, welcher eine Verbindung oder vielleicht auch nur ein Gemenge von Quecksilberchlorür mit Quecksilberoxydul ist.

Wenn man grössere Quantitäten von salpetersaurer Quecksilberoxydullösung, z. B. behufs der Darstellung von Calomel, wo ein geringer Gehalt an Quecksilberoxyd ohne erheblichen Nachtheil ist, bereiten will, so verfährt man folgendermaassen: Man übergiesst in einem passenden Porzellangefäss 6 Theile reines Quecksilber mit einer Mischung aus 3 Theilen reiner Salpetersäure von 1,2 und eben soviel Wasser, lässt die Substanzen mehre Tage kalt auf einander einwirken und setzt dann das Gefäss in ein mässig erwärmtes Sandbad. Sobald alles bis auf das überschüssige Quecksilber klar aufgelöst ist, zieht man die klare Lauge mit einem kleinen Glasheber in ein vorher erwärmtes Porzellangefäss ab, so dass nichts vom Metall mit übergeht, und wägt das letztere. Zu der abgelassenen Flüssigkeit mischt man, wofern es erforderlich sein sollte, noch so viel von der erwähnten Salpetersäure zu, dass das Gewicht der sämtlichen verbrauchten Säure sich zum Gewicht des aufgelösten Quecksilbers wie 3:2 verhalte, und verdünnt hierauf die Mischung mit soviel Wasser, als erforderlich ist, dass das Gewicht des Ganzen das 13½fache des aufgelösten Quecksilbers betrage. Mit diesem zuzusetzenden Wasser muss man das ungelöst gebliebene Quecksilber abspülen. — Sollte der also erhaltene Liquor sich als oxydfrei verhalten, was man auf die oben beschriebene Weise ermittelt, so kann er zu jedem Zwecke, wozu eine oxydfreie Lösung absolut nothwendig ist, z. B. zur medicinischen Anwendung, zur Bereitung des Quecksilberjodürs, des essigsauren Quecksilberoxy-

duls benutzt werden. Es wird dieses indess bei aller Vorsicht selten der Fall sein. Lässt man den Liquor nach dem Zusatz von der erforderlichen Menge Salpetersäure, ohne aber ihn mit Wasser zu verdünnen, erkälten, so krystallisirt ein Theil des oben erwähnten neutralen salpetersauren Quecksilberoxyduls (Nitras hydrargyrosus, Hydrargyrum nitricum oxydulatum) heraus.

§ 341. *Erkennung und Prüfung.* Man erkennt die salpetersaure Quecksilberoxydullösung an den Reactionen, welche Schwefelwasserstoffwasser, Kalkwasser und Salzsäure damit hervorbringen (§ 321.) und an der Entwicklung von salpeteriger Säure beim Erhitzen mit einem Zusatze von concentrirter Schwefelsäure. — Die gesetzmässige gute Beschaffenheit bedingt:

a. der obigen Angabe entsprechende physische Eigenschaften*);

b. vollständige Fällung durch Kochsalzlösung, so dass die vom Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoffwasser keine weitere Trübung erleidet — ein gelber bald in schwarz übergehender Niederschlag verräth Quecksilberoxyd.

HYDRARGYRUM OXYCHLORATO-AMMONIATUM.

Synonyme. Hydrargyrum ammoniato-muriaticum Ph. Bor., Mercurius praecipitatus albus**), Mercurius cosmeticus, Murias hydrargyro-ammoniacalis insolubilis, Hydrochloras hydrargyricus e Oxydo hydrargyrico ammoniato, Oxychloratum Hydrargyri s. hydrargyricum ammoniacale, Calx Hydrargyri alba, Lac mercuriale, *Oxychlorure ammoniacal de mercure, Précipité blanc.* Weisses ammoniakalisches Quecksilberpräcipitat, ammoniakalisches Quecksilberchlorid.

§ 342. *Bereitung und Eigenschaften.* Es giebt zwei Arten von dem weissen ammoniakalischen Quecksilberpräcipitat, nämlich ein schmelzbares und ein nicht schmelzbares, welche in ihrer Zusammensetzung natürlicherweise auch wesentlich verschieden sind. Inwiefern in den Heilwirkungen beider Präparate Verschiedenheiten obwalten oder nicht, darüber fehlen bis jetzt noch Erfahrungen. Von einigen Pharmacopöen wird das eine, von anderen das andere als gesetzlich officinelles Präparat vorgeschrieben.

a. *Schmelzbares weisses ammoniakalisches Quecksilberpräcipitat* (Hydrargyrum ammoniato-muriaticum s. Mercurius praecipitatus albus Ph. Bor., Austr., Ross., Polon., Fennic., Batavae, Hamb.). Man löst 1 Th. gereinigten Salmiak in 10 Theilen destillirtem Wasser, giesst die Lösung in ein passendes Glas, hängt einen porcellanenen durchlöcherichten Filtrirtrichter auf die Weise hinein, dass der Trichter nahe $\frac{1}{2}$ in die Flüssigkeit taucht, und schüttet 1 Theil Aetzsublimat (Quecksilberchlorid) in Stücken in den Trichter. Nach einiger Zeit ist das Sublimat aufgelöst; man nimmt den Trichter heraus, spült ihn mit etwas reinem Wasser ab, filtrirt die Lösung, und giesst nun von einer klaren kohlen-sauren Ammoniaklösung hinein, unter Umrühren mit

*) Eine salpetersaure Quecksilberoxydullösung, zu deren Bereitung die Salpetersäure von 1,22 in einem geringern Verhältnisse als $1\frac{1}{2} : 1$ angewandt worden ist, lässt mit der Zeit ein basisches Salz fallen, und nimmt mehr oder weniger weniger bedeutend an specifischem Gewicht ab.

**) Vergl. § 327 b.

nem Glasstabe, so lange als noch dadurch unter Aufbrausen eine weisse Trübung verursacht wird. Man lässt absetzen, giesst die überstehende klare Flüssigkeit ab und sammelt den Niederschlag in einem Filter oder auch leinenem Spitzbeutel. Die klaren Filtrate können, nachdem sie mit reiner Salzsäure bis zur geringen sauren Reaction versetzt worden sind, zur Auflösung einer neuen Portion Aetzsublimats dienen, und machen den Zusatz von Salmiak entbehrlich. Der gut abgetropfte Niederschlag wird behutsam vom Filter abgenommen, mit destillirtem Wasser zerrührt, auf das Filter zurückgegeben, letzteres endlich nebst Inhalt in einem Spahnsieb über vielfaches Fliesspapier ausgebreitet und in gelinder Wärme getrocknet. Es wird etwas mehr betragen als man Sublimat in Arbeit genommen. — Anstatt des kohlen-sauren Ammoniak kann auch kohlen-saures Natron zur Ausfällung genommen werden: dann ist aber ein sorgfältigeres Auswaschen des Präcipitats nöthig. — Es ist ein weisses conglomerirtes Pulver, ohne Geruch und von widerlich metallischem Geschmack, entwickelt bei 180° Ammoniak, Wasser, und eine geringe Menge eines weissen Sublimats, schmilzt bei ungefähr 300° zu einem gelblichen Liquidum und verflüchtigt sich endlich ganz. In Wasser ist es nur in sehr geringer Menge löslich, volkommen löslich aber in Essigsäure und besonders in Salzsäure. Kaustische Alkalien färben es gelb und entwickeln Ammoniak. Die Zusammensetzungweise des officinellen weissen Präcipitats lässt sich noch nicht mit Bestimmtheit feststellen; die Analyse ergab als procentische Bestandtheilsverhältnisse 24,2999 Chlor, 69,474 Quecksilber, 3,929 Ammoniak, 2,2971 Wasserbestandtheile, welche Verhältnisse der Formel $2\text{HgCl}^2 + \text{HgO} + \text{N}^2\text{H}^2\text{Cl}^2$ sehr nahe kommen, wonach es eine Trippelverbindung aus 2 MG. Quecksilberchlorid, 1 MG. Quecksilberoxyd und 1 MG. Chlorammonium sein würde.

b. Nicht schmelzbares ammoniakalisches Quecksilberpräcipitat: (Mercurius praecipitatus albus Ph. Sax., Badensis.)

Eine beliebige Menge Quecksilberchlorid wird in dem 20fachen Gewichte destillirten Wassers gelöst und zu der klar abgegossenen und zuletzt filtrirten Lösung Aetzammoniakflüssigkeit so lange unter Umrühren zugemischt, als noch dadurch eine weisse Trübung verursacht wird. Mit dem Niederschlag wird wie im Vorhergehenden verfahren.

Dieses mit Aetzammoniak gewonnene Präparat unterscheidet sich von dem Vorhergehenden wesentlich dadurch, dass es sich beim Erhitzen vollständig verflüchtigt, ohne vorher zu schmelzen; auch liefert es hierbei kein Wasser, sondern zuerst Ammoniak und etwas Quecksilberchloridammoniak, und dann Stickstoff, Quecksilberchlorür und etwas regulinisches Quecksilber. Erhitzt man dieses nicht schmelzende weisse Präcipitat in einem Metallbad bis zum Kochpunkt des Quecksilbers, so liefert es Ammoniak und Quecksilberchloridammoniak als flüchtige Producte, und ein rother krystallinischer Körper bleibt zurück, welcher bei einer höheren Temperatur sich in Stickstoff und Quecksilberchlorür zerlegt. Aus dem Verhalten dieses rothen Körpers zur Salzsäure, welche ihn zu Quecksilberchlorid und Salmiak auflöst, während concentrirte Salpeter- und verdünnte Schwefelsäure selbst in der Siedehitze keine Wirkung darauf ausüben, folgert *Mitscherlich*, dass er

eine Verbindung aus 2 MG. Quecksilberchlorid und 1 MG. Quecksilberstickstoff (Hg^3N^2) sei, der weisse Präcipitat aber, aus dessen Entmischung dieser Körper hervorgeht, eine Verbindung von Quecksilberchlorid-Ammoniak mit Quecksilberstickstoff-Quecksilberchlorid = $\text{Hg Cl}^2 2 \text{N}^2 \text{H}^6 + (2 \text{Hg Cl}^2 + \text{Hg}^3 \text{N}^2)$ sein dürfte. Kane, welcher zuerst die Abwesenheit von Sauerstoff in dem in Rede stehenden weissen Präcipitat nachwies, was späterhin auch von Ullgren bestätigt wurde, betrachtet ihn als eine Verbindung von Quecksilberchlorid mit Quecksilberamid, den stöchiometrischen Verhältnissen $\text{Hg Cl}^2 + \text{Hg N}^2 \text{H}^4$ entsprechend. Beide Formeln, die von Mitscherlich und die von Kane, ergeben folgende procentische Zusammensetzung; 79,705 Quecksilber, 13,936 Chlor, 6,359 Amid, also gegen 10 Procent mehr Quecksilber als in dem officinellen Präparat.

§ 343. *Erkennung und Prüfung.* Man erkennt den weissen Präcipitat als solchen beim Erhitzen mit trockener Soda in der Glasröhre, wo sich zuerst ammoniakalische Dämpfe entwickeln, dann Quecksilber aufsublimirt. — Die gute Beschaffenheit ergibt sich:

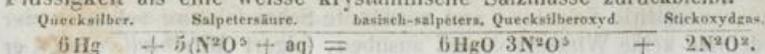
- a. aus der rein weissen Farbe;
- b. aus der vollständigen Verflüchtigung beim Erhitzen auf Platinblech über der Weingeistlampe;
- c. aus der vollkommenen Auflöslichkeit in Salzsäure.

HYDRARGYRUM OXYDATUM RUBRUM.

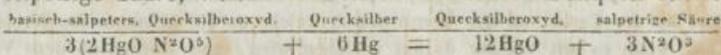
$\text{HgO} = 1365,82.$

Synonyme. Mercurius calcinatus s. praecipitatus ruber, Oxydum hydrargyricum, Deutoxydum s. Peroxydum Hydrargyri (Panacea Mercurii rubra, Pulvis Johannis de Vigo, Arcanum corallinum). *Oxyde rouge de Mercure, Deutoxyde ou Peroxyde de Mercure, Précipité rouge.* Rother Quecksilberoxyd, rother Präcipitat.

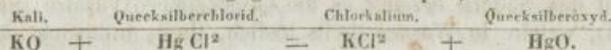
§ 344. *Bereitung.* Die ehemals übliche Darstellung des rothen Quecksilberoxyds durch anhaltende Erhitzung von metallischem Quecksilber bei Zutritt der Luft und in geeigneten Gefässen, welche keine Verflüchtigung von Metall gestatten, ist in § 319 erwähnt worden. Gegenwärtig wird es am gewöhnlichsten durch Erhitzung eines Gemenges von salpetersaurem Quecksilberoxyd und regulinischem Quecksilber gewonnen. Zu diesem Behufe werden in einer geräumigen Porzellanschale mit möglichst flachem Boden 15 Theile reines Quecksilber mit 24 Theilen officineller reiner Salpetersäure von 1,20 übergossen, und die Schale in einem Sandbade anfangs gelinde, bis alles Metall gelöst ist, zuletzt etwas stärker erwärmt, bis alle Flüssigkeit verdampft ist. — Hierbei wird das Quecksilber auf Kosten eines Theils der Salpetersäure zu Oxyd oxydirt, während diese dadurch in Stickoxydgas verwandelt wird, welches in Gasform entweicht und in Berührung mit der atmosphärischen Luft sich in salpetrige Säure verwandelt. Das gebildete Quecksilberoxyd verbindet sich mit der unzersetzten Säure zu basisch-salpetersaurem Quecksilberoxyd, welches nach Verdunstung der Flüssigkeit als eine weisse krystallinische Salzmasse zurückbleibt.



Das basische Salz wird hierauf mit 15 Theilen Quecksilber innigst verrieben, das gewonnene graue Gemeng aber in derselben Schaaale, welche der Sicherheit wegen zweckmässig mit Drath umflochten ist, über freiem Kohlenfeuer unter zuweiligem Umrühren so lange vorsichtig erhitzt, bis keine rothen Dämpfe mehr ausgestossen werden, die Masse eine schwarzrothe Farbe angenommen hat und das erzeugte Quecksilberoxyd sich zu zersetzen beginnt, was man daran erkennt, dass sich in der Wölbung einer übergestülpten Porzellanschaale ein grauer Anflug von feinen Quecksilberkügelchen ansetzen. — Bei diesem Prozesse wird durch Wirkung der Wärme die Salpetersäure aus dem Quecksilbersalz ausgetrieben, zerfällt aber im Momente des Freiwerdens in Sauerstoff, welcher das regulinische Quecksilber oxydirt, und in salpetrige Säure, welche in Gestalt von rothen Dämpfen entweicht.



Das gewonnene Oxyd erscheint nach dem Erkalten als ein gelblichrothes Pulver, dessen Farbe durch Abreiben mit Wasser auf dem Präparirstein noch heller wird. — Im Zustande der äussersten Zertheilung erhält man es übrigens am leichtesten durch Präcipitation, indem man zu einer Auflösung von Quecksilberchlorid in Wasser unter Umrühren Aetzkalkflüssigkeit bis zur stark alkalischen Reaction zusetzt, das Gemisch eine Zeitlang digerirt, darauf absetzen lässt, die überstehende Flüssigkeit abgiesst, und so oft mit reinem Wasser aussüst, bis das Aussüßwasser Silberlösung nicht mehr trübt. Man sammelt den Niederschlag in einem Filter und trocknet ihn in gelinder Wärme. Das also gewonnene Oxyd besitzt genau dieselbe Zusammensetzung wie das vorhergehende, ist aber in Folge der äusserst feinen Zertheilung viel heller von Farbe. Die Entstehung desselben beruht ganz einfach auf einen Wechseltausch zwischen den Bestandtheilen der beiden mit einander in Wechselwirkung gebrachten Körper, nämlich:



In chemischen Fabriken wird das Quecksilberoxyd gewöhnlich durch Erhitzen von basisch-salpetersaurem Quecksilberoxydul in gläsernen Destillationsapparaten dargestellt, wo dann das Oxyd als eine rothe krystallinische Masse zurückbleibt, indem auf Kosten eines Theils der Salpetersäure sich das Oxydul zu Oxyd oxydirt, welches sich aus der schmelzenden Masse krystallinisch absondert.

§ 345. *Eigenschaften.* Das Quecksilberoxyd des Handels, welches nicht selten noch einen Rückhalt von salpetersaurem Salz enthält, daher vor der Anwendung als Heilmittel mit kochendem Wasser sorgfältig ausgesüßt werden muss, erscheint in schweren glänzenden, hellziegelrothen, aus feinen kleinen Schuppen bestehenden Stücken, welche beim Reiben ein blassrothes Pulver mit einem Stich ins Orange gelbe geben. Erhitzt wird die rothe Farbe des Quecksilberoxyds dunkler und zuletzt schwarz, und bei einer Temperatur, die höher als der Kochpunkt des Quecksilbers ist, zerlegt es sich in Sauerstoffgas und Quecksilber. Es besteht in 100 Th. aus 92,68 Quecksilber und 7,32 Sauerstoff, besitzt ein spec. Gewicht von 11,3, ist geruchlos, von scharfem

metallischen Geschmack, in Wasser sehr wenig, in Weingeist und Aether gar nicht löslich, leicht löslich in Säuren, in Salzsäure zu Aetzquecksilber, in Blausäure und in blausäurehaltigen Wässern zu Cyanquecksilber. Aehnlich wirken die Cyanmetalle (die sogenannten blausauren Salze), sowohl die in Wasser löslichen, als auch die unlöslichen: es findet ein Umtausch der Bestandtheile statt, und Cyanquecksilber, welches sich in Wasser auflöst, wird erzeugt; Schwefelwasserstoff und Schwefelalkalien verwandeln das Quecksilberoxyd in unlösliches schwarzes Schwefelquecksilber. Organische Substanzen, als Gummi, Zucker, Fett mit Wasser und Quecksilberoxyd zerrieben, reduciren letzteres allmählig zu Metall, Aetzammoniak verbindet sich damit zu einem gelblich-weissen Pulver = $3 \text{HgO} + \text{N}^2\text{H}^6 + 2 \text{H}^2\text{O}$.

§ 346. *Erkennung und Prüfung.* Man erkennt das Quecksilberoxyd in Substanz an der Farbe, an der Verquickung, welche es auf blankem Kupfer hervorbringt, wenn es mit Wasser darauf gerieben wird, und endlich an dem Verhalten beim Erhitzen in der Glasröhre über der Weingeistlampe: es färbt sich Anfangs dunkler und wird dann zu metallischem Quecksilber reducirt. — Die gute Beschaffenheit giebt sich kund:

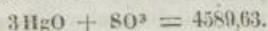
a. durch vollständige Verflüchtigung beim Erhitzen in der Glasröhre über der Weingeistlampe — ein fixer Rückstand verräth Beimischungen von dem Quecksilberoxyd äusserlich ähnlichen fixen Substanzen (Mennige, Ziegelmehl, Eisenoxyd); ein schwarzes Sublimat verräth Zinnober;

b. durch vollständige Löslichkeit in concentrirtem Essig oder verdünnter reiner Salzsäure — ein unlöslicher Rückstand verräth ähnliche Beimischungen wie im Vorhergehenden;

c. durch vollkommene Indifferenz der sich von dem Präparate beim Erhitzen in der Glasröhre entwickelnden Dämpfe gegen ein darüber gehaltenes feuchtes Lackmuspapier — eine Röthung verriethe Salpetersäure.

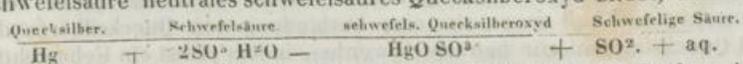
§ 347. *Quecksilberoxydsalze.* Das Quecksilberoxyd ist ein starkes Gift, so wie alle Präparate, in deren Zusammensetzung es eingeht. Mit den Säuren erzeugt es die Quecksilberoxydsalze (Sales hydrargyrici), welche in Wasser theils löslich, theils unlöslich sind. Die ersteren werden durch vieles Wasser in ein saures Salz, welches gelöst bleibt, und in ein basisches, welches als ein gelbes Pulver sich abscheidet, zerlegt. Diese gelben Niederschläge nannte man ehemals im Allgemeinen Turpeth. Die in Wasser unlöslichen Quecksilberoxydsalze sind in Salpetersäure löslich. In diesen und den übrigen Auflösungen des Quecksilberoxydes bringen mehrere Reagentien eigenthümliche charakteristische Erscheinungen hervor, woran das Quecksilberoxyd auch im aufgelösten Zustande leicht erkannt werden kann (§ 321.).

HYDRARGYRUM OXYDATO-SULFURICUM BASICUM.

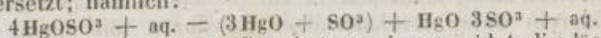


Synonyme. Sulfas trihydrargyricus, Sulfas Hydrargyri flavus, Mercurius praecipitatus flavus, Mercurius vitriolatus flavus, Mercurius corrosivus s. emeticus flavus, Calx Mercurii vitriolata, Turpethum minerale *Soussulfate de Mercure, Turbith mineral.* Basisch-schwefelsaures Quecksilberoxyd, Mineralturpeth.

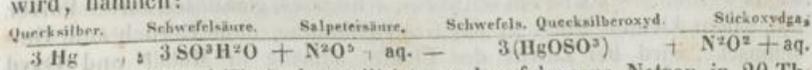
§ 348. *Bereitung.* a. Man übergiesst in einer Porzellanschale 5 Theile reines Quecksilber mit 6 Theilen rectificirter concentrirter Schwefelsäure und erhitzt die Mischung im Sandbade so lange, bis alles in eine weisse Salzmasse verwandelt worden ist, wovon eine geringe Menge, auf einem Uhrglase mit reiner verdünnter Salzsäure übergossen, sich ohne weisse Trübung auflöst. Man lässt erkalten und trägt das so gewonnene schwefelsaure Quecksilberoxyd portionweise in 100 Theile bis zum Sieden erhitzten Wassers ein. Man lässt absetzen, giesst die überstehende saure Flüssigkeit von dem erzeugten gelben Niederschlage ab, übergiesst letztere noch einige Male mit reinem Wasser, um ihn von der anhängenden sauren Lauge zu befreien, sammelt ihn auf einem Filter und trocknet ihn endlich vollends aus, indem man das Filter nach vollständigem Abfluss der Flüssigkeit, auf Fliesspapier ausgebreitet, auf einen mässig warmen Ziegelstein legt. Bei dieser Operation wird das Quecksilber auf Kosten eines Theils der Schwefelsäure, welche dadurch zu schwefeliger Säure reducirt wird und als solche entweicht, zu Oxyd oxydirt, welches mit der übrigen Schwefelsäure neutrales schwefelsaures Quecksilberoxyd bildet, nämlich:



In obiger Vorschrift ist etwas mehr Schwefelsäure, als der eben gegebenen Formel entspricht, vorgeschrieben, weil die Verflüchtigung eines Theils derselben durch die gesteigerte Hitze nicht ganz vermieden werden kann. — Durch das Wasser wird das neutrale schwefelsaure Quecksilberoxyd in ein 3fach basisches Salz, welches als ein gelbes Pulver sich absondert, und in ein 3fach saures, welches gelöst bleibt, zersetzt; nämlich:



Man gelangt zu demselben Resultate und vermeidet die lästige Entwicklung von schwefeliger Säure, wenn man 8 Theile reines Quecksilber mit einem Gemisch aus 4 Theilen concentrirter Schwefelsäure und eben soviel Wasser übergiesst, dazu noch 5 Theile officinelle reine Salpetersäure zufügt und das Ganze im Sandbade erhitzt, bis alles in ein weisses Pulver verwandelt ist. Hierbei wird das Metall auf Kosten der Salpetersäure oxydirt, welche dadurch in Stickoxyd verwandelt wird, nämlich:



b. Man löst 4 Theile krystallisirtes schwefelsaures Natron in 20 Th. destillirtem Wasser, erhitzt die Lösung zum Sieden, fügt dazu 8 Th. salpetersaure Quecksilber oxydlösung von der in § 338 angegebenen Concentration, lässt erkalten und verfährt mit dem Niederschlage, wie im

Vorhergehenden angegeben. — Es findet hierbei zwischen dem salpetersauren Quecksilberoxyd und dem schwefelsauren Natron ein Wechsellausch der Bestandtheile statt, in Folge dessen schwefelsaures Quecksilberoxyd entsteht, welches sogleich die vorerwähnte Zerlegung in ein basisches Salz erleidet.

§ 349. *Eigenschaften.* Das basisch-schwefelsaure Quecksilberoxyd ist ein citrongelbes Pulver, anfangs geschmacklos, nach einiger Zeit aber einen widerlich-metallischen Geschmack entwickelnd, in Wasser ist es nur wenig löslich, ganz unlöslich in Weingeist und Aether, löslich in Säuren, in Salzsäure zu Quecksilberchlorid und freier Schwefelsäure; am Lichte wird es grau; in der Hitze verflüchtigt es sich gänzlich, indem es in schwefelige Säure, Sauerstoff und metallisches Quecksilber zerfällt.

HYDRARGYRUM OXYDULATUM.

Hg²O = 2631,65.

Synonyme. Oxydum hydrargyrosus, Hydrargyrum oxydulatum nigrum purum Ph. Bor. *Protoxydum Hydrargyri.*

§ 350. *Bereitung und Eigenschaften.* Zu Ende des vorigen Jahrhunderts lehrte der italienische Arzt *Moscato* das Quecksilberoxydul durch Digestion von in Wasser fein zertheiltem, am besten frisch gefällten Quecksilberchlorür mit Aetzkalkflüssigkeit bereiten, daher dieses Präparat auch nach ihm den Namen *Mercurius cinereus Moscato* erhielt. Das also gewonnene Quecksilberoxydul ist indess nicht vollkommen rein und muss als eine Verbindung von Quecksilberoxydul mit Quecksilberchlorür betrachtet werden, indem selbst ein Ueberschuss von Aetzkali nicht alles Chlorür zu zerlegen vermag. Um diese Einmischung zu vermeiden, haben die Verfasser der 5ten Ausgabe der preussischen Pharmakopöe die Anwendung von salpetersaurer Quecksilberoxydullösung vorgeschrieben.

Zu diesem Behufe verfährt man am zweckmässigsten, wenn man 1 Theil Aetzkalkflüssigkeit mit 12 Theilen alkoholisirtem Weingeist vermischt absetzen lässt, dann klar in ein passendes Präcipitirglas $\frac{1}{2}$ abgiesst, hierin unter fortwährendem Umrühren mit einem Glasstabe salpetersaure Quecksilberoxydullösung bis zum schwachen Vorwalten der Säure eintröpfelt, und endlich das zurückbehaltene letzte Zwölftel von der klaren alkalischen Lösung zugiesst. Man lässt absetzen, sammelt den Niederschlag in einem Filter, süsst ihn nach Abfluss des Weingeistes mit destillirtem Wasser gut aus, und trocknet ihn zwischen Fliesspapier in gelinder Wärme. Die etwas alkalische geistige Flüssigkeit kann abdestillirt und das Destillat zur nächsten ähnlichen Arbeit aufbewahrt werden. — Es ist ein schweres, schwarzes, glanzloses, zartes Pulver mit einem kleinen Stich in das Grünlichbraune, ohne Geruch und Geschmack, wird bei Zutritt des Lichtes allmählig in Metall und Oxyd verwandelt, ist in Wasser und Weingeist unlöslich, löslich in Essigsäure und Salpetersäure, theilweise löslich in Blausäure und blausäurehaltigen destillirten Wässern zu Cyanquecksilber unter Ausscheidung von metallischem Quecksilber; wird durch Salzsäure in

Kalomel verwandelt, enthält in 100 Theilen 96,2 Quecksilber und 3,8 Sauerstoff.

§ 351. *Erkennung und Prüfung* Man erkennt das reine Quecksilberoxydul an seinem Verhalten beim Erhitzen in der Glasröhre für sich allein, mit Soda und mit Schwefelsäure. Für sich allein erhitzt, wird es zu Metall reducirt ohne Nebenprodukt, eben so mit Soda, mit Schwefelsäure wird es in weisses schwefel-saures Quecksilber verwandelt, ohne dass sich dabei rothe salpetersaure Dämpfe entwickeln. — Die gute Beschaffenheit ergibt sich:

- a. aus den der obigen Beschreibung entsprechenden Eigenschaften;
- b. aus der vollständigen Flüchtigkeit beim Erhitzen in der Glasröhre; ein schwarzes Sublimat mit braunrothem Strich verräth Schwefelquecksilber;
- c. aus der leichten und fast vollkommenen Auflöslichkeit in mässig erwärmtem reinen concentrirten Essig*);
- d. aus der Unlöslichkeit in reiner verdünnter Salzsäure, so dass die abfiltrirte saure Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoff keine Trübung erleidet, — gegenfalls enthält es Oxyd. Ein, einige Zeit hindurch aufbewahrtes Oxydul zeigt stets einen Gehalt an Oxyd.

§ 352 *Quecksilberoxydulsalze.* Die Quecksilberoxydulsalze unterscheiden sich in ihrem Verhalten gegen Reagentien und in ihren medicinischen Wirkungen wesentlich von den Oxydsalzen. Sie wirken bei weitem milder und weniger giftig als diese, daher es auch von grosser Wichtigkeit ist die officinellen Quecksilberoxydulverbindungen frei von jeder oxydhaltigen Beimischung zu haben. In § 321 sind die Reagentien genau angegeben, welche zur Unterscheidung beider dienen. Die Oxydulsalze sind übrigens sehr leicht zersetzbar, und schon die Behandlung mit vielem Wasser, besonders heissem, veranlasst ein theilweises Zerfallen derselben in Metall und Oxyd, gleichwie auch dieses vom Schwefelquecksilber im Minimo des Schwefelgehaltes bekannt ist, welches so leicht in höher geschwefeltes Quecksilber und Metall zerfällt.

HYDRARGYRUM OXYDULATUM AMMONIATO-NITRICUM.

Synonyme Hydrargyrum oxydulatum nigrum Ph. Bor., Mercurius solubilis *Hahnemannii*, Mercurius praecipitatus *Hahnemannii*, Oxydulum Hydrargyri ammoniacale, Nitras hydrargyroso-ammonicus, Hydrargyrum ammoniato-nitricum oxydulatum, Oxydum hydrargyrosorum cum Nitrate ammoniaco-hydrargyroso, Turpethum nigrum, Protonitrate ammoniaco-mercuriel, Oxyde noir de Mercure d'*Hahnemann*, *Mercurie soluble d'Hahnemann* Hahnemann's schwarzes Quecksilberoxydul.

§ 353. *Bereitung.* Man erhält dieses Präparat, an dessen gegenwärtig allgemein üblicher Bereitungsweise der Arzt, dessen Namen es führt, wenig oder gar keinen Antheil hat, durch Fällung einer verdünnten Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul mit Aetzammoniak. Man verfährt zur Erlangung eines schön schwarzen, möglichst

*) Ein geringer grauer Rückstand rührt von metallischem Quecksilber her, dessen Entstehung durch den Einfluss des Lichtes kaum verhindert werden kann; wenn die Aetzkalkflüssigkeit nicht frei von Chlorkalium war, so findet sich in diesem unlöslichen Rückstand wohl auch etwas Quecksilberchlorür vor, was indess kaum eine Verwerflichkeit des Präparats bedingen dürfte.

gleichmässigen Präparats am besten folgendermassen: man vermischt in einem passenden Präcipitirglase 1 Theil geistigen ätzenden Salmiakgeistes mit 12 Theilen höchst rectificirtem Weingeist und setzt zu dieser Mischung unter Umrühren mit einem Glasstabe so viel salpetersaure Quecksilberoxydullösung zu, bis die Flüssigkeit auf Lakmuspapier schwach sauer reagirt. Man sammelt den Niederschlag auf einem Filter, süsst ihn nach Abfluss der geistigen Flüssigkeit mehrmals mit destillirtem Wasser aus, und trocknet ihn endlich zwischen Fliesspapier an einem mässig warmen schattigen Orte. Der trockene Niederschlag beträgt etwas mehr, als man Quecksilber in Arbeit genommen. Die geistige Flüssigkeit kann mit etwas Aetzkali vollends ausgefällt, dann abfiltrirt und abdestillirt werden, und das geistige Destillat bei der nächsten Bereitung anstatt reinen Weingeistes zur Verdünnung des Aetzammoniaks angewandt werden. — Bei Anwendung von wässrigem Aetzammoniak geschieht es sehr leicht, besonders wenn die Quecksilberoxydulflüssigkeit viel freie Säure enthält, dass das Präparat nicht schwarz, sondern grau ausfällt. Dieses rührt von der Einmischung einer eigenthümlichen weissen ammoniakhaltigen Quecksilberverbindung ($3 \text{ HgO} + \text{N}^2\text{O}^5 + \text{N}^2\text{H}^6$) her, deren Bildung durch Reaction des entstandenen salpetersauren Ammoniaks auf den quecksilberoxydulhaltigen Niederschlag veranlasst wird. Eine verdünnte geistige Auflösung von salpetersaurem Ammoniak übt keine solche Reaction aus, daher der Vorzug der geistigen Aetzammoniakflüssigkeit.

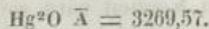
§ 354. *Eigenschaften.* Das also gewonnene Präparat ist ein schweres, sehr zartes, glanzloses schwarzes Pulver, ohne Geschmack und Geruch, in Wasser und Weingeist unlöslich, theilweise löslich in concentrirtem Essig, bestehend aus Quecksilberoxydul, Salpetersäure und Ammoniak in Verhältnissen, welche nach *C. G. Mitscherlich* der stöchiometrischen Formel ($3 \text{ Hg}^2\text{O} + \text{N}^2\text{O}^5$) + N^2H^6 entsprechen. Das nach obiger Vorschrift bereitete Präparat gab in drei Versuchen $88\frac{3}{4}$, $88\frac{9}{10}$, $89\frac{1}{2}$ Procente Quecksilberoxydul. Vom Lichte wird es leicht zersetzt, daher es vor dem Zutritte desselben geschützt werden muss. Von Salpetersäure wird es in die eben bemerkte weisse Verbindung verwandelt, welche selbst in Schwefel- und Salpetersäure unlöslich ist.

§ 355. *Erkennung und Prüfung.* Man erkennt das *Hahnemann'sche* Quecksilberoxydul als solches an der Farbe und dem Verhalten beim Erhitzen in der Glasröhre über der Weingeistlampe ohne und mit einem Zusatz von Soda und von concentrirter Schwefelsäure. Für sich erhitzt, liefert es metallisches Quecksilber; mit Soda giebt es metallisches Quecksilber und ammoniakalische Dämpfe; mit Schwefelsäure entwickelt es salpeterige Säure. — Die gute Beschaffenheit ergibt sich:

- a. aus dem der obigen Beschreibung entsprechenden äusseren Ansehen;
- b. aus der vollständigen Verflüchtigung beim Erhitzen in der Glasröhre, ohne einen Rückstand zurückzulassen und ohne irgend ein Sublimat zu liefern — ein fixer Rückstand verräth feuerbeständige Beimischungen, ein schwarzes Sublimat mit braunrothem Strich verräth Schwefelquecksilber, ein weisses Sublimat giebt Kalomel zu erkennen;
- c. durch Unlöslichkeit in verdünnter Salzsäure, so dass die abfiltrirte saure

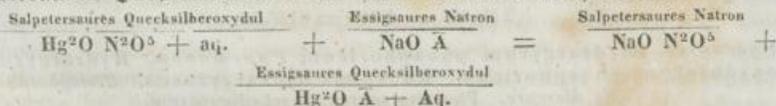
Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoffwasser keine Trübung erleidet — eine schwarze Trübung würde einen Gehalt an Quecksilberoxyd verrathen, welches übrigens selten ganz fehlt.

HYDRARGYRUM OXYDULATO - ACETICUM.



Synonyme. Hydrargyrum aceticum Ph. Bor., Acetas hydrargyrosus, Proto-acetas Mercurii, Mercurius acetatus, Sal Mercurii acetosus, Spuma Mercurii, Terra foliata mercurialis. *Proto-acétate de Mercure, Acétate hydrargyreux, Terre foliée mercurielle.* Essigsäures Quecksilberoxydul.

§ 356. *Bereitung.* Man gewinnt dieses Präparat entweder durch Auflösen von Quecksilberoxydul in heissem concentrirten Essig und Erkaltenlassen, oder, was vorzuziehen ist, durch Wechselersetzung eines Quecksilberoxydulsalzes und eines essigsäuren Alkali's. Zu diesem Behufe löst man 15 Theile krystallisirtes salzsäurefreies essigsäures Natron in der 6fachen Menge destillirten Wassers auf, filtrirt die Auflösung, erhitzt sie fast bis zum Sieden, fügt zu der vom Feuer entfernten Lösung schnell und unter Umrühren mit einem Glasstabe 240 Theile salpetersaure Quecksilberoxydullösung (§ 340) zu und lässt erkalten. Hierbei findet zwischen dem essigsäuren Natron und salpetersauren Quecksilberoxydul ein Wechseltausch statt, nämlich:



In dem oben gegebenen Verhältniss ist ein Ueberschuss von essigsäurem Natron angegeben, wodurch sowohl die Bildung von basisch-salpetersaurem Quecksilberoxydul verhindert, als auch eine nachtheilige Wirkung der freien Salpetersäure beseitigt wird. Durch Anwendung einer heissen Lösung von essigsäurem Natron wird bezweckt, dass die Krystalle des Quecksilbersalzes sich langsamer erzeugen, daher grösser ausfallen; das Gemisch von beiden Lösungen darf aber nicht weiter erhitzt werden, weil sonst leicht eine partielle Zerlegung in Oxyd und Metall eintritt, welches letztere den Niederschlag verunreinigt und ihm eine graue Farbe verleiht.

Man sammelt das abgeschiedene krystallinische Salz in einem Filter, süsst es mit kaltem destillirten Wasser aus, und trocknet es in mässiger Wärme zwischen Fliesspapier. Aus der Mutterlauge kann das darin noch vorhandene Quecksilber mit Kochsalzlösung als Kalomel ausgefällt werden. — Bei Ermangelung von salzsäurefreiem essigsäurem Natron kann man die Auflösung dieses Salzes vorher mit einem kleinen Theile von der Quecksilberoxydullösung versetzen, dann abfiltriren, und nun das essigsäure Quecksilberoxydulsalz ausfallen. Durch dasselbe Filter, worauf man die zuerst ausgefallte geringe Menge Kalomel gesammelt, kann zuletzt auch die mit Kochsalz versetzte Mutterlauge filtrirt werden.

§ 357. *Eigenschaften.* Das essigsäure Quecksilberoxydul erscheint in Form von kleinen, zarten, biegsamen, schwer zerreiblichen, weissen, perlartig glänzenden Schuppen, ist geruchlos, von widrig-me-

sallichem Geschmack, besteht in 100 Theilen aus 77,96 Quecksilberoxydul und 22,04 Essigsäure. Dem Zutritte des Lichtes ausgesetzt, wird es geschwärzt, auch an der Luft erleidet es eine allmähige Zerlegung, indem es Essigsäure verliert und gelb wird. Es bedarf über 300 Theile kaltes Wasser zur Auflösung, von kochendem wird es leicht aufgenommen, bei längerem Kochen wird es zersetzt; in Alkohol und Aether ist es unlöslich. Es erleidet ausserdem alle den Quecksilberoxydulsalzen eigenthümliche Zerlegungen (§ 321).

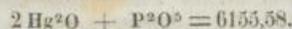
§ 358. *Erkennung und Prüfung.* Man erkennt das essigsäure Quecksilberoxydul leicht am äusseren Ansehen und an der Entwicklung von Essigdämpfen und von Quecksilberdämpfen beim Erhitzen in der Glasröhre über der Weingeistlampe. — Die gute Beschaffenheit giebt sich kund:

a. durch die der eben gegebenen Beschreibung entsprechenden physischen Eigenschaften;

b. durch vollständige Auflöslichkeit in heissem destillirten Essig.

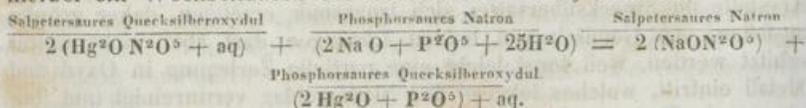
c. durch vollständige Fällung der eben genannten Auflösung mittelst verdünnter Salzsäure, so dass die abfiltrirte saure Flüssigkeit weder durch Schwefelwasserstoffwasser eine weitere Fällung erleidet, noch auch beim Verdunsten irgend einen Rückstand hinterlässt.

HYDRARGYRUM OXYDULATO-PHOSPHORICUM.



Synonyme. Hydrargyrum phosphoricum *Pharmacop.*, Hydrargyrum oxydulatum phosphoricum, Phosphas hydrargyrosus. *Protophosphate de Mercure.* Phosphorsaures Quecksilberoxydul.

§ 359. *Bereitung und Eigenschaften.* Man löst 1 Theil krystallisirtes phosphorsaures Natron in 10 Theilen destillirtem Wasser und fügt dazu unter Umrühren 12 Theile salpetersaure Quecksilberoxydullösung von der in § 340 angegebenen Concentration. Es findet hierbei ein Wechseltausch der Bestandtheile statt, nämlich:



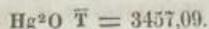
Der weisse Niederschlag wird in einem Filter gesammelt, ausgesüsst und getrocknet. Es ist ein weisses krystallinisches Pulver, in Wasser und überschüssiger Phosphorsäure unlöslich und fast geschmacklos, von verdünnter Salzsäure wird es ebenfalls nicht gelöst, aber in Kalomel verwandelt; von einem grossen Ueberschuss von verdünnter Salpetersäure wird es als salpetersaures Quecksilberoxydul und freie Phosphorsäure aufgelöst; Aetzkalkflüssigkeit verwandelt es in ein graulichschwarzes Pulver. Es besteht in 100 Theilen aus 85,50 Quecksilberoxydul und 14,50 Phosphorsäure.

Von diesem Präparat, welches allein dispensirt werden darf, wenn Hydrargyrum phosphoricum ohne weitere nähere Bezeichnung verordnet wird, ist das corrosive Hydrargyrum oxydato-phosphoricum (Phosphorsaures Quecksilberoxyd) wesentlich verschieden, welches durch Fällung von salpetersaurer Quecksilberoxydflüssigkeit durch phosphor-

saures Natron gewonnen wird; es wird von Wasser nur in geringer Menge, von Phosphorsäure und Salzsäure aber vollständig gelöst, durch Aetzkali-Flüssigkeit wird es gelb gefärbt.

§ 360. *Erkennung und Prüfung.* Man erkennt die phosphorsauren Quecksilberverbindungen als solche daran, dass sie, mit gleichviel reinem trockenen kohlen-sauren Natron gemengt und in einer Glasröhre geglüht, ein Sublimat von metallischem Quecksilber liefern, und einen Rückstand hinterlassen, welcher nach dem Auflösen in Wasser und Neutralisiren mit Essigsäure, mit Silberlösung einen gelben Niederschlag giebt. Beide Verbindungen sind leicht durch ihr Verhalten gegen Salzsäure oder Aetzkali zu unterscheiden.

HYDRARGYRUM OXYDULATO-TARTARICUM.

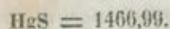


Synonyme. Hydrargyrum tartaricum, Mercurius tartaricatus, Tartaras hydrargyrosus, Tartarus mercurialis, Pulvis mercurialis albus.
Prototartrate de Mercure. Weinstein-saures Quecksilberoxydul.

§ 361. *Bereitung und Eigenschaften.* Man löst 1 Theil krystallisirte reine Weinstein-säure in 10 Theilen reinem Wasser, neutralisirt die Auflösung durch die erforderliche Menge (2 Theile) kohlen-sauren Natrons und vermischt nun diese neutrale Lösung mit 30 Theilen salpetersaurer Quecksilberoxydullösung. Durch Wechseltausch entsteht hier salpetersaures Natron und weinsteinsäures Quecksilberoxydul, welches in Gestalt eines weissen Pulvers niederfällt; es wird in einem Filter gesammelt, mit destillirtem Wasser ausgesüsst und in gelinder Wärme bei Ausschluss des Lichtes getrocknet. — Durch die Anwendung von weinsteinsäurem Natron zur Fällung wird die Verunreinigung des Präparats mit sauren weinsteinsäurem Kali vermieden.

Es ist ein weisses geruchloses Pulver von schwach metallischem Geschmack, in Wasser und Salzsäure, wovon es in Calomel verwandelt wird, unlöslich, löslich in verdünnter Salpetersäure; es wird am Lichte leicht grau, verkohlt beim Erhitzen und giebt metallisches Quecksilber.

HYDRARGYRUM SULFURATUM.



§ 362. 1. *Hydrargyrum sulfuratum nigrum Ph. Bor. s. per triturationem paratum* (Aethiops mineralis). Gleiche Theile reines Quecksilber und ausgewaschene Schwefelblumen werden in einer steinernen Reibschale mit einem breiten, flachen Pistille wo möglich ununterbrochen so lange zerrieben, bis alles in ein feines schwarzes Pulver verwandelt ist und eine kleine Probe, mit etwas Wasser auf Papier zerrieben, keine Metallkugeln sichtbar werden lässt. — Bequemer wird dasselbe auch erreicht, wenn man die Mischung in ein starkes Glas, welches nur zur Hälfte davon angefüllt wird, schüttet, das verschlossene Glas in eine Schachtel mit Sägespähnen fest eingepackt und letztern an einen Windmühlenflügel, oder an die Säge einer Sägemühle, an dem Stempel einer Stampfmühle befestigt und so

durch etwa 24 Stunden den Bewegungen folgen lässt. Noch andere Vorschriften gestatten, um die Tödtung des Quecksilbers zu beschleunigen, das Pulver mit Wasser oder wohl auch mit Schwefelammoniumflüssigkeit anzufeuchten, und beim Reiben eine gelinde Wärme anzuwenden. — Einige Pharmacopöen, so die österreichische, französische, spanische und russische verordnen auf 1 Theil Schwefel, 2 Theile Quecksilber, andere anderthalb Theile, z. B. die württembergische.

Der in vorhergehender Weise durch Reiben oder Schütteln gewonnene Quecksilbermohr ist ein feines, geruch-, geschmack- und glanzloses, schweres, schwarzes Pulver, in Wasser, Weingeist und verdünnten Säuren unlöslich, doch nimmt Salpetersäure aus dem frisch-bereiteten Präparat fast immer etwas Oxyd auf; concentrirte Aetzlauge dagegen löst es in der Siedelitze fast vollständig auf, ohne es in Zinnober zu verwandeln. Es besteht aus einem Gemeng von höchst geschwefeltem Schwefelquecksilber (Quecksilbersulfid = HgS) und freiem Schwefel, nebst mehr oder weniger mechanisch eingemengtem fein zertheilten regulinischen Quecksilber, je nachdem die Mengung mehr oder weniger lang fortgesetzt, oder mehr oder weniger durch Erwärmung unterstützt worden ist.

2. *Hydrargyrum sulfuratum nigrum per fusionem paratum.* (Aethiops mineralis Ph. Batav. Suec. et Ferrar.). Man bringt den Schwefel in einem gusseisern oder irdenen Gefässe zum Schmelzen und schüttet das vorhererwärmte Quecksilber in einem dünnem Strahl und unter fortdauerndem Umrühren zu. Man fährt nach dem Eintragen des Quecksilbers mit dem Umrühren fort, bis die Vereinigung beider Stoffe vollständig erfolgt ist. Sollte die Masse sich entzünden, so muss das Gefäss vom Feuer schnell entfernt und mit einem gutschliessenden Deckel verschlossen werden. Nach dem Erkalten wird das Product zum feinsten Pulver zerrieben. — Dieser Quecksilbermohr ist ebenfalls nur ein Gemeng von Schwefelquecksilber und Schwefel, unterscheidet sich aber besonders durch grössere Dichtigkeit und innigeres Verbundensein der Elemente des darin enthaltenen Schwefelquecksilbers vom vorhergehenden. Salpetersäure nimmt nie Quecksilber daraus auf und es wird von Aetzlauge meistens in Zinnober umgewandelt, ohne aufgelöst zu werden.

3. *Hydrargyrum sulfuratum nigrum per praecipitationem paratum* (Aethiops narcoticus *Krieli* s. Pulvis hypnoticus, weil man demselben Schlaf befördernde Wirkung beilegte). Ein Theil gereinigtes kohlensaures Kali wird mit der Hälfte seines Gewichts Schwefelblumen vermischt, die Mischung in einem Porzellantiegel bis zum ruhigen Fluss erhitzt, darauf erkalten gelassen und die also gewonnene Kalischwefelleber in 20 Theilen reinem Wasser gelöst. In die filtrirte Auflösung trägt man nun unter Umrühren 1 Theil fein zerriebenes neutrales schwefelsaures Quecksilberoxyd ein, wie man es nach der in § 348. angegebenen Weise erhält. — Hierbei entsteht durch Wechselersetzung schwefelsaures Kali und Quecksilbersulfid, welches in Form eines höchst feinen schwarzen Pulvers sich abscheidet. Der Ueberschuss von Schwefelkalium hindert die Bildung von Mineralturpeth und die Einmischung von freiem Schwefel.

Der Niederschlag wird in einem Filter gesammelt, mit heissem Wasser anhaltend ausgesüsst, bis das Abfliessende Bleiwasser ungetrübt lässt, darauf auf Fliesspapier ausgebreitet und getrocknet. Das Präparat ist ein höchst zartes, lockeres, sammetschwarzes Pulver, geruch- und geschmacklos, in Wasser und verdünnten Säuren unlöslich, giebt an kaustischen alkalischen Laugen nichts ab, wird aber von einer concentrirten Lösung von Schwefelkalium aufgelöst; es besteht in 100 Theilen aus 86,29 Quecksilber und 13,71 Schwefel. — Wenn man es mit $\frac{2}{3}$ seines Gewichtes ausgewaschenen Schwefelblumen innig mischt, so erhält man ein dem mineralischem Mohr vollkommen entsprechendes Gemeng aus Quecksilbersulfid und Schwefel, welches aber vor jenem deswegen den Vorzug verdient, weil seine Zusammensetzung keinen Schwankungen unterworfen ist.

4. *Hydrargyrum sulfuratum rubrum* (Cinnabaris). Das schwarze Schwefelquecksilber, wie es nach den verschiedenen, im Vorhergehenden beschriebenen Verfahren gewonnen wird, ist unkrystallinisches (amorphes) Quecksilbersulfid (HgS), entweder rein, oder mit veränderlichen Quantitäten von freiem Schwefel vermengt, letzterer kann durch verdünnte kaustische Kalilauge entfernt werden. Wird dieses amorphe Quecksilbersulfid bei Ausschluss der Luft erhitzt, so verwandelt es sich bei einer gewissen Temperatur in Dampf, welcher in dem kälteren Theile des Apparats krystallinisch erstarrt. Das krystallinische Sublimat erscheint jetzt dunkelcochenillroth oder hellbraunroth und nimmt beim Zerreiben eine lebhaft scharlachrothe Farbe an. Dieses rothe krystallinische Schwefelquecksilber wird Zinnober genannt; es besitzt quantitativ und qualitativ genau dieselbe Zusammensetzung, wie das vom freien Schwefel befreite schwarze Sulfid und es wird daher die Verschiedenheit des äussern Ansehens nur durch die verschiedene Aggregationsweise der kleinsten Theilchen bedingt.

Aber nicht bloss durch Sublimation, sondern auch auf nassem Wege lässt sich das schwarze Schwefelquecksilber in rothes umwandeln, indem man nämlich auf nassem Wege bereitetes Schwefelquecksilber mit einer Auflösung von Schwefel in Aetzkalilauge bis zu einem bestimmten Punkte eindampft. Zu einem gewissen Zeitpunkte wandelt sich die schwarze Farbe schnell in eine rothe um. Diese Umwandlung beruht wahrscheinlich darauf, dass sich die schwarze Verbindung in der Auflösung von einer Verbindung aus Quecksilbersulfid und Schwefelkalium auflöst und herauskrystallisirt, an deren Stelle sich frisches wieder auflöst, so dass diese Erscheinung ganz von derselben Art ist, als wenn man einen pulverförmigen Niederschlag mit seiner concentrirten Auflösung stehen lässt, in welchen er sich nach und nach auflöst, indem aus derselben Auflösung sich Krystalle absondern, da das Lösungsvermögen der Körper durch die Krystallisationskraft vermindert wird; hinzu kommt vielleicht auch noch, dass die rothe eine innigere Verbindung von Schwefel und Quecksilber ist, als die schwarze (*Mitscherlich*).

Zur Gewinnung des Zinnobers auf nassem Wege ist es auch nicht einmal nothwendig, die schwarze Verbindung vorher darzustellen, sondern man kann ihn auch durch unmittelbare Anwendung von metallischem Quecksilber erzeugen. Zu diesem Behufe bringt man 300 Th.

Quecksilber, 104 Th. Schwefel, 75 Th. Aetzkali und 400 Th. Wasser in ein dadurch nicht ganz angefüllt werdendes Gefäss, verschliesst dasselbe und erhält es in einer fortdauernd schüttelnden Bewegung bei einer Temperatur zwischen 40—45° C. Nach einiger Zeit ist das Quecksilber in rothes Schwefelquecksilber verwandelt. — Nach *Th. Martius* wird ein Gemenge von 1 Th. Schwefelblüthe und 7 Theilen Quecksilber in einem starken gläsernen Gefäss mit 2—3 Theilen concentrirter Schwefelleberlösung übergossen, dass noch 1 Th. des Glases leer bleibt, und das Gefäss zwischen Sägespänen recht fest in einem Kästchen verpackt und an dem oberen Balken der Säge einer Sägemühle befestigt, wo durch das beständige Schütteln binnen 2—3 Tagen der schönste Zinnober gebildet ist.

Nach *Liebig* erhält man auch durch Digeriren von ammoniakalischem weissen Quecksilberpräcipitat mit Schwefelammoniumflüssigkeit, die mit Schwefel gesättigt ist, in sehr kurzer Zeit einen sehr schönen Zinnober.

Der auf trockenem Wege durch Sublimation gewonnene Zinnober stellt eine dunkelrothe, glänzende, krystallinisch-strahlige Masse dar von 8,12 spec. Gew.; der präparirte oder auch auf nassem Wege erhaltene erscheint als ein äusserst feines Pulver von angenehmer, feurigrother Farbe. Er ist geruch- und geschmacklos, in Wasser, Säuren und alkalischen Laugen unlöslich, wird aber von Königswasser aufgelöst unter Bildung von Aetzsublimat und Schwefelsäure. In der Hitze ist er vollkommen flüchtig: geschieht die Erhitzung bei Zutritt der Luft, so findet eine theilweise Oxydation des Schwefels zu schwefeliger Säure statt, und es entweicht gleichzeitig metallisches Quecksilber.

§ 363. *Erkennung und Prüfung.* Man erkennt das Schwefelquecksilber an seinem Verhalten beim Erhitzen auf der Kohle und in der Glasröhre ohne und mit Soda; auf der Kohle wird es gänzlich verflüchtigt unter Entwicklung von schwefeliger Säure, ohne einen Beschlag auf der Kohle abzusetzen; in der Glasröhre für sich allein erhitzt, wird es ohne Rückstand sublimirt, mit Soda gemengt und erhitzt liefert es metallisches Quecksilber. — Die gute Beschaffenheit bedingt:

1. beim Quecksilbermoor

- a. dass mit bewaffnetem Auge keine Quecksilberkugeln darin erkannt werden;
- b. dass er sich auf der Kohle vor dem Löthrohre vollständig verflüchtige, ohne die Kohle zu beschlagen — ein fixer Rückstand würde feuerbeständige Beimischungen, ein weisser Beschlag Spiessglanz verrathen;
- c. eine vollkommene Unlöslichkeit in reiner Salzsäure und Essigsäure, so dass keine der abfiltrirten sauren Flüssigkeiten durch Schwefelwasserstoffwasser irgend eine Veränderung erleidet — das Gegentheil würde im ersten Falle beigemengtes Oxyd, im zweiten Falle Oxydul zu erkennen geben. — Gänzliche Unlöslichkeit in Salpetersäure ist eher ein Beweis für die nicht vorschriftsmässige Bereitung auf kaltem Wege, als umgekehrt.

2. beim Zinnober

- a. vollständige Verflüchtigung beim Erhitzen auf der Kohle, ohne irgend einen Beschlag auf letztere abzusetzen — ein braungelber nach dem Erkalten hellgelb erscheinender Beschlag verräth eine Beimengung von rothem Bleioxyd (Mennige) oder auch Chromzinnober (rothes chromsaureres Bleioxyd);
- b. vollständige Unlöslichkeit in erwärmter reiner Salzsäure, so dass die ab-

filtrirte Säure weder vor, noch nach der Neutralisation mit Aetzammoniak durch Schwefelwasserstoffwasser irgend eine Trübung erleidet — das Gegentheil würde in dem einen und dem andern Falle eine Verunreinigung mit anderweitigen, dem Zinnober äusserlich ähnlichen Metallverbindungen als Mennige, Quecksilber- und Eisenoxyd zu erkennen geben.

HYDRARGYRUM SULFURATO-STIBIATUM.

Synonyme. Hydrargyrum stibiato-sulfuratum, Aethiops antimoniales s. antimoniato-mercurialis *Huxhami* s. *Malouini*, Sulfuretum nigrum Hydrargyri et Stibii, Sulfuretum Hydrargyri stibiatum, Mercurius cum Antimonio. *Ethiops antimonial* ou *de Malouin*, *Sulfure de Mercure et d'Antimoine*. Spiessglanzmoir.

§ 364. *Bereitung und Eigenschaften.* Nach Vorschrift der preussischen, österreichischen, hannöverschen, hessischen, sächsischen und holsteinschen Pharmakopöe wird dieses Mittel durch innige Mischung von schwarzem Schwefelantimon, Schwefel und metallischem Quecksilber bereitet, bis etwas davon mit ein wenig Wasser auf Papier zerrieben keine Quecksilberkugeln mehr erkennen lässt. Andere Pharmakopöen, darunter die badische, bayersche, lippische, dänische und russische lassen den Schwefel weg. — Zwischen beiden Präparaten ist natürlicherweise ein grosser Unterschied, das erstere enthält wenig oder gar kein metallisches Quecksilber, das letztere ist aber nur ein mechanisches Gemeng von Schwefelspiessglanz und fein zertheiltem metallischem Quecksilber.

Der Spiessglanzmoir ist ein glanzloses, feines, geruch- und geschmackloses, schweres, schwarzes Pulver in Wasser und Weingeist unlöslich.

§ 365. *Erkennung und Prüfung.* Man erkennt den Spiessglanzmoir an seinem Verhalten beim Erhitzen mit Soda auf der Kohle, in der Löthrohrflamme und in der Glasröhre. Auf der Kohle erhitzt, entwickelt er schwefelige Säure, liefert spröde Metallkörner, und beschlägt die Kohle weiss; in der Glasröhre mit Soda erhitzt, giebt er metallisches Quecksilber. — Die gute Beschaffenheit erfordert:

a. dass mit bewaffnetem Auge weder Quecksilberkugeln, noch glänzende Spiessglanztheilchen darin entdeckt werden;

b. dass er sich in erwärmter reiner Salzsäure unter Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas theilweise auflöse, und die abfiltrirte Flüssigkeit durch Hinzumischen von Schwefelwasserstoffwasser einen rein orangefarbenen Niederschlag liefere, welcher durch Schwefelammonium vollständig aufgenommen wird — ein dunkler Rückstand verräth entweder Quecksilberoxyd oder irgend ein anderes vom Schwefelwasserstoff mit dunkler Farbe fällbares Metall.

HYDROGENIUM.

H = 6,2398.

Synonyme. Aër inflammabilis. *Hydrogène*. Wasserstoff, wassererzeugender Stoff und, insofern er als Gas erscheint, Wasserstoffgas, brennbare Luft, entzündbare Luft.

§ 366. *Vorkommen und Eigenschaften.* Der Wasserstoff gehört zur Masse der Metalloide (S. 18) und erscheint in reinsten Form permanent gasförmig; er ist der leichteste aller ponderablen Körper,

sein spec. Gewicht beträgt nämlich im Vergleich zu dem der atmosphärischen Luft nur 0,0688, er ist mithin $14\frac{1}{2}$ mal leichter als diese, daher seine Anwendung zu ärostatischen Maschinen. Ueber AG. und MG. vergleiche S. 38. — Der Wasserstoff macht einen Hauptbestandtheil des Wassers aus, er ist darin zu 11 Proc. dem Gewichte nach enthalten, und kann auch daraus in isolirter Gestalt abgeschieden werden, wenn man das Wasser mit einem Körper in Berührung bringt, welcher unter gewissen Verhältnissen eine grössere Anziehung zum Sauerstoff äussert, als der Wasserstoff, und fähig ist, jenen aus seiner Verbindung mit diesem letzteren zu trennen. Dieses findet unter andern statt, wenn Wasserdämpfe über glühendes Eisen oder Zink geleitet werden; die Metalle oxydiren sich und der Wasserstoff entweicht in Gasform. Dieselbe Erscheinung tritt ein, wenn die genannten Metalle mit verdünnter Schwefelsäure übergossen werden, und dieses letztere ist auch der gewöhnliche Weg, welchen man zur Gewinnung von Wasserstoffgas einschlägt, nur ist das so gewonnene Gas nicht ganz rein, wie schon sein unangenehmer Geruch beweist, da reines Wasserstoffgas geruchlos ist. Um es zu reinigen, lässt man es, bevor man es auffängt, durch eine Auflösung von Kali in Wasser gehen, und schiebt dann unter Wasser in jede der damit angefüllten Flaschen, vor dem Verschliessen derselben, ein cylindrisches Stück wohl ausgeglühter Holzkohle, und lässt diese mit dem Gas in Berührung. Die Kohle absorbirt nach und nach den riechenden Stoff, und lässt das Gas rein zurück — Wünscht man zu irgend einem therapeutischen oder physiologischen Versuche die Luft irgend eines Raumes mit reinem Wasserstoffgas anzuschwängern, so verfährt man am zweckmässigsten auf die Art, dass man spiralförmig in einander gerollte Streifen von Zink- und Eisenblech in einem Gefässe mit Aetzkaliauflösung übergiesst und erwärmt. Das Zink oxydirt sich zu Oxyd, welches von der Kalilauge aufgenommen wird, und es entweicht geruchloses reines Wasserstoffgas; das Eisen erleidet dabei keine Veränderung, es dient nur dazu durch seine Berührung die chemische Wirksamkeit des Zinks zu steigern.

Das Wasserstoffgas ist im reinsten Zustande farb-, geruch- und geschmacklos, in Wasser und Weingeist fast unlöslich, brennbar, lässt sich durch den elektrischen Funken, weissglühende und brennende Körper entzünden und verbrennt mit einer gelblichen, am Tageslichte kaum sichtbaren Flamme, unter Entwicklung von grosser Hitze, indem es sein halbes Volum Sauerstoffgas absorbirt und Wasserdampf erzeugt^{*)}. Es ist unfähig, das Verbrennen anderer brennbarer Körper zu unterhalten, ebenso das Athmen der Thiere, doch ist es an und für sich nicht tödtlich, und Menschen können ohne Nachtheil eine lange Weile Luft einathmen, worin das Stickgas zum Theil durch Wasserstoffgas ersetzt ist. Man hat es in der Lungenschwindsucht als Heilmittel anzuwenden versucht.

^{*)} Ein Gemisch aus 2 Vol. Wasserstoffgas und 1 Vol. Sauerstoffgas wird Knallgas genannt, weil es in Berührung mit einem zündenden Körper mit heftigem Knall explodirt. Man bedient sich eines solchen entzündeten Gasstroms (Knallgasgebläs), um die möglichste stärkste Hitze hervorzubringen.

HYOSCYAMIUM.

Synonyme. Hyoscyamium. *Hyoscyamine.* Hyoscyamin.

§ 367. *Vorkommen und Bereitung.* Das Hyoscyamin gehört zur Abtheilung der mit alkalischen Eigenschaften begabten organischen Verbindungen; es ist im *Hyoscyamus niger* und *albus* enthalten, seine Ausscheidung ist aber mit einigen Schwierigkeiten verbunden wegen dessen leichter Zersetzbarkeit. Man zieht die Saamen mit Weingeist ohne oder mit Säurezusatz, auch mit Wasser heiss aus, verdampft die Auszüge in gelindeste Wärme, reinigt sie durch wiederholtes Behandeln mit Kohle, Schwefelsäure und Filtriren, versetzt die ziemlich entfärbten und durch Verdampfen eingeengten Auszüge mit überschüssigem kohlensaurem Natron im gepulverten, festen, krystallisirten Zustande, befreit den Niederschlag so schnell als möglich durch Pressen und Behandeln mit absolutem Alkohol vom fixen Alkali, behandelt gleichzeitig die Mutterlauge mit Aether, vereinigt die Aether und Weingeist haltigen Flüssigkeiten, versetzt sie wieder mit Kalk, filtrirt, behandelt das Filtrat mit Blutlaugenkohle, zieht den Aether und Weingeist grösstentheils ab und dampft zuletzt unter Zusatz von wenig Wasser in sehr gelinder Wärme. Ist das Hyoscyamin noch nicht farblos, so muss es nochmals an Säure gebunden und wie angeführt behandelt werden.

Eigenschaften. Es ist krystallisirbar, im reinen Zustande geruchlos, von scharfem, tabaksähnlichen Geschmacke, an der Luft unveränderlich, schmilzt in gelinder Wärme, lässt sich bei grösserer Hitze überdestilliren, ist in Wasser, Weingeist und Aether ziemlich leicht löslich; die wässrige Flüssigkeit reagirt alkalisch, erleidet bei Luftzutritt eine allmälige Zersetzung, wird durch Gallustinctur in weissen Flocken, durch Jodtinctur kermesfarben, durch Platinlösung nicht gefällt. Mit den Säuren bildet es neutrale Salze, welche, wie das Hyoscyamin selbst, sehr giftig wirken und, aufs Auge gebracht, die Pupille erweitern, jedoch nicht so stark wie Atropin.

I O D I U M.

$J = 126,905$.

Synonyme. Iodium, Iodina, Iodinum *Jode.* Jod.

§ 368. *Vorkommen und Gewinnung.* Das Jod ist eine Entdeckung neuerer Zeit, es wurde erst 1811 von *Courtois*, einem technischen Chemiker in Paris, entdeckt in der Mutterlauge einer Art roher Soda, welche aus der Asche verschiedener, zur Gattung *Fucus* gehörender Seegewächse gewonnen wird, und die im Handel unter dem Namen *Varec* und *Kelp* bekannt ist. Im Jahre 1813 legten *Clement* und *Desormes* diese Entdeckung zuerst dem französischen Institut vor, worauf *H. Davy* und noch ausführlicher *Gay-Lussac* die chemischen Verhältnisse des neuen Körpers ermittelten, und demselben den obigen Namen beilegte, welcher von *ἰοειδής*, veilchenblau, abgeleitet ist, weil er im gasförmigen Zustande prachtvoll veilchenblau gefärbt erscheint. Es gehört den nichtmetallischen Elementen an und macht im Verein mit Chlor, Brom und Fluor eine eigene Gattung derselben aus, deren