

*Hydrargyrum aceticum. Essigsaures Quecksilber.

(Mercurius acetatus. Acetas hydrargyrosus.)

Nimm: salpetersaure Quecksilberoxydulauflösung
soviel als du willst.

Der mit
vier Theilen destillirten Wassers
verdünnten mische hinzu

essigsaure Kaliauflösung,

so lange dadurch ein krystallinischer Niederschlag hervorgebracht wird. Diesen trenne mit Hülfe eines Filters, wasche ihn mit kaltem destillirten Wasser ab, trockne ihn an einem schattigen Orte, und bewahre ihn vorsichtig in schwarz überstrichenen Gläsern auf.

Es bestehe in dünnen, schuppenförmigen, blendend weißen und silberglänzenden Krystallen, die im Wasser kaum auflöslich sind.

Schon Lefebure im 17. Jahrhundert hat die Verbindung des Quecksilbers mit Essigsäure gekannt. Auch Stahl erwähnte 1738 einer solchen Verbindung. Bestimmtere Erfahrungen machte Marzgraf 1761, indem er fand, daß das rothe Quecksilberoxyd sich in siedendem destillirtem Essig auflöse, und ein auf diese Weise mit concentrirter Essigsäure bereitetes essigsaures Quecksilberoxyd wurde durch die Pharmacopoea Borussia von 1799 ein officinelles Präparat. Bald, und namentlich von Lichtenberg im Jahr 1801 (Berl. Jahrb. S. 210.), wurde gezeigt, daß beim Verdampfen der Auflösung ein Theil der Essigsäure sich wieder verflüchtigt, und statt eines weißen auflöselichen, ein zum Theil wenigstens unauflösliches gelbes Salz erhalten werde. Zugleich bemerkte auch Lichtenberg, daß ein Theil des essigsauren Quecksilberoxyds auf Unterkosten eines Theils der Essigsäure desorbirt, und zum essigsauren Quecksilberoxydul zurückgeführt werde. Fast um dieselbe Zeit zeigte auch Proust den Unterschied zwischen dem mit Quecksilberoxyd und mit Quecksilberoxydul, welches man mitunter gleichfalls angewendet hatte, bereiteten essigsauren Quecksilber, welcher Unterschied am bestimmtesten durch Stromeyer im Jahr 1809 gezeigt wurde, der die Eigenschaften und Mischungsverhältnisse beider Salze genau beschrieb (Salzburger medicinisch-chirurgische Zeitung für 1810. I. S. 330 u. 346.).

Das essigsaure Quecksilberoxyd ist nicht mehr im Gebrauche, sondern nur das essigsaure Quecksilberoxydul, welches der hier ertheilten Vorschrift zufolge durch doppelte Verwandtschaft erhalten wird. Kommen nämlich salpetersaure Quecksilberoxydulauflösung und essigsaures Kali in Wechselwirkung, so treten die mächtigere Base, das Kali, und die mächtigere

Säure, die Salpetersäure, zu salpetersaurem Kali zusammen, wogegen Quecksilberoxydul und Essigsäure sich zu essigsaurem Quecksilberoxydul vereinigen; ersteres Salz bleibt in der Flüssigkeit aufgelöst, letzteres, als im kalten Wasser schwer auflöslich, fällt größtentheils zu Boden. Es muß hier vorzüglich darauf gesehen werden, daß das Quecksilber in der salpetersauren Auflösung sich wirklich im Zustande des Oxyduls befinde (siehe Liquor Hydrargyri nitrici oxydulati). Nachdem müssen beide Auflösungen im concentrirten Zustande angewandt werden, damit nicht zu viel essigsaures Quecksilberoxydul in der Flüssigkeit aufgelöst bleibe, denn was sich nicht sogleich niederschlägt, läßt sich durch Concentration nicht gut gewinnen, weil die Krystalle durch salpetersaures Kali verunreinigt werden. Um dieser Verunreinigung gleich beim ersten Niederschlage vorzubeugen, hat unsere Pharmacopöe die Verdünnung der salpetersauren Quecksilberoxydulauflösung mit vier Theilen Wasser vorgeschrieben, wobei, wenn dadurch eine Trübung oder Niederschlag entstanden seyn sollte, etwas weniges Salpetersäure zugetropft werden muß. Wenn gleich in der Flüssigkeit, die von dem ersten krystallinischen Niederschlage abgeseiht worden, noch ein nicht unbedeutender Antheil des Präparats enthalten ist, so darf man doch nicht denselben durch Abdampfen und Krystallisiren zu erhalten suchen, weil das auf diese Weise gewonnene Salz nicht rein ist. Nach *Stromeyer* (*Leonhard's pharmaceutische Chemie* 1825. S. 190.) ist überhaupt das nach dieser Methode bereitete Präparat mit salpetersaurem Quecksilberoxydul und essigsaurem Kali vermischt, daher es sich auch an der Luft nicht beständig zeige. *Stromeyer* empfiehlt folgendes Verfahren als das sicherste: schwarzes Quecksilberoxydul, welches zu diesem Zwecke durch Kochen des Mercurii dulcis mit Kali bereitet wird, kocht man mit destillirtem Essig, oder einer andern verdünnten Essigsäure, welche das Oxydul auflöst, filtrirt dann die Auflösung noch kochend heiß, aus welcher sich dann beim Erkalten das Salz niederschlägt. Auf den Rückstand gießt man so oft Essigsäure, als man findet, daß sich beim Erkalten noch Salz ausscheidet.

Das essigsaure Quecksilberoxydul erscheint in kleinen schuppigen, silberglänzenden, biegsamen, sich fettig anfühlenden Krystallen; es hat einen widrigen Metallgeschmack. Im trocknen Zustande ist es am Licht beständig, im feuchten aber schwärzt es sich an der Sonne sehr schnell, und muß im Dunkeln aufbewahrt werden. In Wasser ist es sehr wenig auflöslich, beim Erwärmen des Wassers vermehrt sich seine Auflöslichkeit. Mit kochendem Wasser übergossen, wird es zerlegt nach *Stromeyer* in metallisches Quecksilber und essigsaures Quecksilberoxyd, nach *Geiger* in saures und basisches Salz und Quecksilber. In kaltem Wasser ist es unlöslich, erhitzt zerlegt es, und scheidet nach *Geiger* Oxydul aus. Von Chlorwasserstoffsäure wird es unter Entbindung von Essigsäure in Mercurius dulcis un geändert. In Salpetersäure löst es sich unter Umwandlung in Oxydul auf. Beim Uebergießen mit Kali und Ammoniak wird es geschwärzt (essigsaures Quecksilberoxyd würde röthlichgelb gefärbt werden). In der Hitze

wird es zerstört; bei fortdauernder Einwirkung der Hitze verflüchtigt es sich vollständig. Es besteht nach Stromeyer aus 77,96 Quecksilberoxydul und 22,04 Essigsäure; nach Garrot (Brandes Archiv XX. 2. S. 217.) aus 97,7 Quecksilberoxydul und 20,5 Essigsäure. Es ist hiernach $Hg A = 5274,851$, woraus durch Rechnung gefunden werden: 80,36 Quecksilberoxydul und 19,64 Essigsäure.

Aus dem Verhalten dieses Salzes gegen Wasser folgt, daß man es nicht in der Auflösung, sondern in Pulver- oder besser in Pillenform verordnen, auch Säuren, Alkalien und andere Salze vermeiden müsse. Es ist nur noch selten im Gebrauche. Das essigsaure Quecksilberoxyd war Bestandtheil der vormals gegen venerische Krankheiten berühmten Leyer'schen Pillen.

Hydrargyrum ammoniato-muriaticum. Salzsäures Ammoniakquecksilber.

(Mercurius praecipitatus albus. Weißer Quecksilberpräcipitat. Hydrochloras ammonicus cum Oxydo hydrargyrico. Chloretum Ammonii cum Oxydo hydrargyrico.)

Rimm: käufliches ätzendes salzsaures Quecksilber, gereinigtes salzsaures Ammoniak, von jedem acht Unzen.

Löse auf in acht Pfunden heißen destillirten Wassers. Der wieder erkalteten und filtrirten Flüssigkeit mische allmählig hinzu

rohes kohlensaures Natron, in einer hinreichenden Menge destillirten Wassers aufgelöst, so lange als ein ganz weißes Pulver niedergeschlagen wird; dieses trenne durch ein Filtrum, wasche es mit kaltem gemeinen Wasser ab, trockne und bewahre es an einem dunkeln Orte auf.

Der weiße Präcipitat wurde im 13. Jahrhundert von Ramund Lull entdeckt. Er bereitete ihn durch Niederschlagung einer Mischung aus salpetersaurer Quecksilberauflösung und Salmiak durch Kaltauflösung. 1675 beschrieb L e m e r y zwei Methoden; nach der einen wurde eine Auflösung von 16 Unzen Quecksilber in Salpetersäure mit 10 Unzen Kochsalz gefällt, und der Mischung noch 4 Drachmen Salmiakgeist zugefetzt; nach der zweiten Methode wurden gleiche Theile ätzender Quecksilbersublimat und Salmiak in Wasser gelöst, und die Auflösung durch Kaltauflösung gefällt. Diese Bereitungsweise wurde in die preussische Pharmacopöe von

1799 aufgenommen, mit der Abänderung, daß statt des Kalis kohlen-saures Natron zur Niederschlagung vorgeschrieben wurde.

Diese Bereitungsweise ist denn auch jetzt noch aufgenommen worden, und es ist nur hierbei zu bemerken, daß man bei dem Zusetzen der Natronauflösung mit der gehörigen Vorsicht verfahren müsse, weil eine zu große Quantität derselben dem Niederschlage eine gelbe Farbe ertheilt. Man muß daher gegen das Ende nur langsam die alkalische Auflösung zusetzen, und noch besser ist es, wenn man von Zeit zu Zeit eine kleine Portion der Flüssigkeit filtrirt, und dieser nun tropfenweise die Natronauflösung zusetzt, bis der Niederschlag gelb erscheint, um die noch nöthige Menge Natron für die ganze Flüssigkeit ungefähr zu berechnen. Sollte man indessen durch unvorsichtiges Zugießen der alkalischen Auflösung einen gelblichen Niederschlag erhalten, so läßt sich dieser dadurch verbessern, daß man etwas Salzsäure, oder besser eine Auflösung von einigen Lothen Salmiak hinzugießt und alles wohl untereinander rührt. Die Salzsäure darf man nur tropfenweise unter beständigem Umrühren so lange zusetzen, bis die gelbe Farbe verschwunden ist; eine größere Menge löst einen Theil des Niederschlages wieder auf. Man scheidet jetzt den Niederschlag durch ein Filtrum von weißem Fliesspapier ab, wäscht mit kaltem Wasser so lange aus, bis dieses völlig geschmacklos abläuft, trocknet ihn im Luftzuge an einem schattigen Orte und bewahrt ihn auf.

Quecksilberjodid und Salmiak verbinden sich auf eine so innige Weise, daß beide Salze weder durch Krystallisation noch durch Sublimation geschieden werden können. Es ist diese Verbindung, früher unter dem Namen Alendrottsalz, Salz der Weisheit, Salz der Wissenschaft, bekannt und berühmte, ein Doppelsalz aus salzsaurem Ammoniak (Base) und salzsaurem Quecksilberoxyd (Säure), oder nach Berzelius aus Chlorammonium und Quecksilberchlorid. Es ist dieses Doppelsalz in Wasser leicht auflöslich, und giebt Krystalle, die denen der einfachen Salze nicht unähnlich sind. Durch Natron wird diesem Doppelsalze Salzsäure (Chlor) entzogen, und es fällt ein unauflösliches weißes Pulver zu Boden, welches das verlangte Präparat ist. Wird mit dem Zusetzen der Natronlösung zu lange fortgefahren, so wird auch dieser weiße Niederschlag zersezt und ein Theil des Quecksilberoxydes mit gelber Farbe ausgeschieden, daher denn auch ein geringer Zusatz von Salzsäure oder Salmiak die gelbe Farbe zum Verschwinden bringt. Dasselbe Präparat wird auf dem kürzesten und sichersten Wege dadurch erhalten, daß man eine Quecksilbersublimatauflösung so lange mit Aesammoniak versetzt, als ein Niederschlag hervorgebracht wird.

Der gut bereitete weiße Quecksilberpräcipitat erscheint als ein völlig weißes Pulver, von widerlich scharfem metallischem Geschmache. Es ist im Wasser äußerst schwer auflöslich, in Alkohol ganz unauflöslich. An Luft und Licht erleidet es völlig trocken keine Veränderung; in der Hitze verflüchtigt es sich vollkommen, unter Entwicklung von Stickstoffgas und Ammoniakgas, und es sublimirt sich Quecksilberchlorür. Lebende Alkalien entwi-

keln Ammoniak, scheiden Quecksilberoxyd aus, wodurch eine gelbe Farbe erscheint. In Salzsäure löst es sich leicht und vollständig auf, und diese Auflösung wird durch Alkalien und Ammoniak weiß gefällt.

Ueber die chemische Constitution dieses Präparats erklärt sich Berzelius in seinem Lehrbuche der Chemie dahin, daß dasselbe ein basisches Salz sey, aus Quecksilberchlorid und Ammoniak bestehend. Dieser Angabe wird in der Recension über dieses Lehrbuch in den Göttinger gelehrten Anzeigen widersprochen, und als die Zusammensetzung dieses Doppelsalzes folgende angegeben: Das Quecksilberchlorid und Quecksilberoxyd enthalten beide gleichviel Quecksilber, so daß das Chlor mit allem Quecksilber verbunden dasselbe in Chlorhydrat, der Sauerstoff mit allem Quecksilber verbunden dasselbe in Oxidat verwandelt würde; das Ammoniak ist in dem Verhältnisse vorhanden, daß der Wasserstoff von der Hälfte desselben den Sauerstoff des Quecksilberoxyds in Wasser, und der Wasserstoff der andern Hälfte das Chlor des Quecksilberchlorids in Salzsäure verwandelt würde. So erklären sich dann leicht die Producte der Zersetzung durch die Hitze. Als Erklärung der Entfärbung wird diese gegeben: wenn Ammoniak zu Quecksilberchlorid gesetzt wird (siehe weiter unten), so wird ein Theil von letzterem zersetzt, es bildet sich Salmiak und Quecksilberoxyd, dieses tritt aber sogleich in Verbindung mit einem zweiten Theile Quecksilberchlorid und mit einem zweiten Theile Ammoniak in dem vorhin angegebenen Verhältnisse, und so wird der weiße Niederschlag gebildet, welcher von Einigen auch als ein Doppelsalz von Quecksilberchlorid-Ammoniak und Quecksilberoxyd-Ammoniak betrachtet wird.

Nach Trommsdorff könnte man diese Verbindung betrachten als ein Doppelsalz, bestehend aus 1 Antheil Quecksilberchlorid, 5 Anthteilen Quecksilberoxyd-Ammoniak, so daß in dieser letzteren Verbindung das Quecksilberoxyd die Rolle der Säure übernehme.

Buchner hat seine Meinung dahin ausgesprochen, daß mehrere Metalloryde, namentlich das Quecksilberchlorid (ägender Sublimat) sich wie Säuren verhalten, und sich mit Ammoniak und andern Salzbasen zu Salzen verbinden, so daß wir den weißen Quecksilberpräcipitat füglich quecksilberchloridsaures Ammoniak nennen dürfen.

Henel löste ein Mischungsgewicht corrosiven Sublimat = 272 (Bei den hier gebrauchten Zahlen ist Wasserstoff = 1 angenommen) in Wasser auf. Der Sublimat besteht aus 2 M. G. Chlor und 1 M. G. Quecksilber; beim Auflösen in Wasser wird nach dem Verfasser salzsaures Quecksilberoxyd gebildet. Als dieses eine M. G. Sublimat mit 2 M. G. Ammoniak (17 · 2 = 34) in gelbstem Zustande gemischt wurde, entstand eine neutrale Verbindung, es bildete sich weißer Präcipitat, und 1 M. G. Salmiak (d. i. 17 Ammoniak + 57 Salzsäure = 54) blieb in der Lösung. Es waren also die 2 M. G. Chlor des Sublimats auf Kosten des Wassers in Salzsäure verwandelt, welche sich mit den 2 M. G. Ammoniak zu Salmiak vereinigten, d. i. 2 M. G. Sauerstoff traten an das Quecksilber und bildeten 1 M. G. Quecksilberoxyd, welches mit 1 M. G. Salmiak

(oder vielleicht richtiger mit 1 M. G. Salzsäure und 1 M. G. Ammoniak) weißen Präcipitat bildete. Es besteht demnach der weiße Präcipitat aus 1 M. G. Quecksilberoxyd = 216 und 1 M. G. Salmiak = 54, und hat daher die Zahl 270. Ein Versuch, den weißen Präcipitat aus seinen nähern Bestandtheilen, aus selbst bereitetem rothen Präcipitate und 4 Salmiak, mit Wasser in der Wärme zusammenzusetzen, gelang so ziemlich, doch blieb die Mischung noch bläsigelb gefärbt. Wird dieses Salz geglüht, so treten 1 M. G. Quecksilber und 1 M. G. Chlor zu Kalomel zusammen, indem die Reduction des Quecksilberoxydes theils durch den Wasserstoff der Salzsäure, theils durch den des Ammoniaks erfolge, weshalb außer dem Kalomel auch Stickgas und Ammoniak gebildet werde. Durch Auflösen des weißen Präcipitats in Salzsäure würde natürlich wieder salzsaures Quecksilberoxyd, und durch Krystallisation des letzteren Sublimat gebildet werden. Hiernach berechnet bestche der weiße Präcipitat aus 80,0 Quecksilberoxyd und 20 Salmiak, oder dessen Bestandtheilen, 6,3 Ammoniak und 13,7 Salzsäure.

Soubiran (Berl. Jahrb. XXVIII. 2. 1826. S. 54.; Trommsdorff, N. J. XIII. 2. S. 154.; Geiger's Mag. XV. S. 137.) sieht den weißen Präcipitat als ein Doppelsalz an, aus: 1 At. Aetzsublimat = 272, und 3 At. Quecksilberoxyd-Ammoniak (aus 3 At. Quecksilberoxyd und 1 At. Ammoniak zusammengesetzt) = 792; er hätte also die Zahl 974.

E. G. Mitscherlich (Poggendorff's Annalen IX. S. 587.), in seiner Abhandlung über die Verbindungen des Quecksilbers, äußert sich über das hier in Rede stehende Präparat dahin, daß in demselben das salzsaure Ammoniak die Rolle der Säure spiele, das Quecksilberoxyd aber die Base sey. Als Resultat der vorgenommenen Analyse fand er folgendes Verhältniß der Bestandtheile: Quecksilberoxyd 82,2; Ammoniak 7,1; Salzsäure 10,7. Eine frühere Analyse von Fourcroy hatte gegeben: Quecksilberoxyd 81; Ammoniak 5; Salzsäure 16.

In der von Karsten besorgten dritten Auflage von Fischer's Handbuche der pharmaceutischen Praxis, 1826, findet man auf S. 236 Folgendes über das Verhalten des Sublimats mit den Alkalien angegeben; Wird eine wäßrige Sublimatauflösung mit Aetzammoniak, auch im großen Uebermaße des letztern, versetzt, so wird fast alles Quecksilberoxyd im Zustande des weißen Präcipitates niedergeschlagen. Die Flüssigkeit hält kaum noch eine Spur Quecksilberoxyd zurück. Der Niederschlag löst sich in kohlensaurem Ammoniak vollständig auf. Der weiße Präcipitat wird also von kohlensaurem Ammoniak leicht und in Menge aufgelöst. Sublimatauflösung und kohlensaures Ammoniak geben keinen Niederschlag, sondern die Flüssigkeit bleibt ganz klar, auch wenn nun Aetzammoniak hinzugesetzt wird.

Sehr verdünnte wäßrige Sublimatauflösung und verdünnte Auflösungen von kohlensauren firen Alkalien zersetzen sich sehr schwer, und die Flüssigkeit bleibt lange klar. Zuletzt entsteht ein röthlichgelber Niederschlag, welcher mit ätzenden firen Alkalien sogleich, und mit reinerer rother Farbe zum Vor-

schein kommt. Diese Niederschläge lösen sich sowohl in Aetzammoniak, als vorzüglich in kohlensaurem Ammoniak zu einer klaren und farblosen Flüssigkeit auf. Das frisch niedergeschlagene Quecksilberoryd ist also in Aetzammoniak etwas, und in kohlensaurem Ammoniak leicht auflöslich.

Wird das aus einer Auflösung des Sublimats oder des salpetersauren Quecksilberoryds durch äzende oder kohlensaure fixe Alkalien frisch erhaltene Quecksilberoryd in eine Salmiatauflösung gebracht, so geht die röthliche Farbe in eine weiße über, und das Dryd verwandelt sich mit der Zeit in weißen Präcipitat.

Versetzt man eine wäßrige Auflösung des Alembrothsalzes (oder überhaupt einer Sublimatauflösung, welche mit einer Auflösung von Salmiat vermischt worden ist) mit äzendem oder mit kohlensaurem Ammoniak, so ist der Erfolg natürlich von demjenigen nicht verschieden, welcher durch das Zusammenbringen einer Sublimatauflösung mit äzendem oder kohlensaurem Ammoniak erhalten wird. Wenn man aber äzendes oder kohlen-saures fixes Alkali in eine Alembrothauflösung tröpfelt, so bewirkt das Alkali eine Zersetzung des Salmiats, und das entstehende äzende oder kohlen-saure Ammoniak ist auch in diesem Falle die Veranlassung zur Bildung des Niederschlages, obdes des sogenannten weißen Präcipitats.

Es ergibt sich hieraus, daß der weiße Präcipitat am einfachsten, und zugleich mit dem geringsten Quecksilberverluste, unmittelbar durch Zersetzung einer wäßrigen Sublimatauflösung durch Aetzammoniak dargestellt wird. Alle übrigen Vorschriften sind überflüssige und mit Verlust an Präcipitat verbundene Umwege. Auch hat man hier keine partielle Zersetzung des Präcipitats zu fürchten, die man zwar durch Zusatz von Salmiat verbessern kann, jedoch nicht ohne Einbuße an Niederschlag. Wendet man nämlich gleich ein großes Verhältniß von Salmiat zum Sublimat an, so entsteht beim Zufaze von kohlen-saurem Alkali zuerst gar kein Niederschlag, indem sich derselbe in dem ausgeschiedenen kohlen-sauren Ammoniak wieder auflöst, und der durch dieses Verhalten herbeigeführte Verlust an Präcipitat wird immer dann stattfinden müssen, wenn man, statt den Sublimat unmittelbar durch Aetzammoniak zu zersetzen, sich eines Zusatzes von Salmiat bedient, und dann die Zersetzung durch fixe Alkalien bewirkt.

Die hier nun folgende Aetiologie ist ganz dieselbe, wie sie H e n n e l später (siehe oben) gegeben hat, wobei demnach gleichfalls angenommen wird, daß das Quecksilberchlorid bei der Auflösung in Wasser in salzsaures Quecksilberoryd zerfalle. Scheint uns aber die Annahme von B e r z e l i u s richtiger, daß die Chlormetalle als solche sich in Wasser auflösen, so ist der Erfolg folgendermaßen zu erklären. Der Aetzsublimat besteht demnach auch in der Auflösung aus 1 At. Quecksilber und 1 Doppelat. Chlor; 2 At. desselben sind also 2 Hg Cl. Zur Zersetzung dieser 2 Atome Sublimat sind auch 2 At. Ammoniak, 2 NH₃, erforderlich. Das Ammoniak kann sich aber als solches mit dem Chlor nicht verbinden, sondern muß erst dadurch zu Ammonium metallisirt werden, daß der Gehalt des Wasserstoffs in dem Ammo-

nial noch um 1 vermehrt wird, d. h. daß aus NH^3 (Ammoniak), NH^3 (= Ammonium) werde. Dieses erfolgt auf Kosten von 2 At. Wasser, 2 H, deren 2 At. Wasserstoff die 2 At. NH^3 zu 2 NH^4 machen, so daß diese nun mit den 2 Doppelat. Chlor aus 2 Hg Cl , d. h. aus den 2 At. Quecksilbersublimat, sich zu $2\text{NH}^4\text{Cl}$, d. h. zu 2 At. Chlorammonium (Salmiak) verbinden können, wogegen die aus dem Sublimat ausgeschiedenen 2 At. Quecksilber, 2 Hg , sich mit den 2 At. Sauerstoff aus den zerlegten 2 At. Wasser zu 2 At. Quecksilberoxyd, zu 2 Hg , verbinden. Diese 2 At. Quecksilberoxyd vereinigen sich mit 1 At. Chlorammonium zu einem in Wasser unauflöslichen Niederschlage, dem officinellen weißen Präcipitate, wogegen 1 At. Chlorammonium in der Auflösung bleibt. Die niedergefallene Verbindung ist demnach $\text{NH}^4\text{Cl} + 2\text{Hg} = 340,247$, d. h. sie ist zusammengesetzt aus 1 At. Chlorammonium (Salmiak) und 2 At. Quecksilberoxyd, wir bezeichnen daher dieselbe: Chloretum Ammonii cum Oxydo hydrargyrico, oder wenn wir den Salmiak als ein wasserstoffsaures Salz ansehen: Hydrochloras ammonicus cum Oxydo hydrargyrico. Berechnen wir aus obiger Formel das Verhältnis der Bestandtheile, so erhalten wir: Quecksilberoxyd 80,31 und Chlorammonium 19,69. Die Resultate der Analyse von Fourcroy sind: Quecksilberoxyd 81; Ammoniak 3; Salzsäure 16. Mitscherlich d. J. fand: Quecksilberoxyd 82,2; Ammoniak 7,1; Salzsäure 10,7.

Wenn nach der Vorschrift unserer Pharmacopöe zu der Quecksilberchlorid und Chlorammonium enthaltenden Auflösung kohlen-saures Natron gesetzt wird, so wird diese mächtige Base dahin streben, sich mit Chlor zu verbinden, welches sie daher, unter Ausscheidung aus ihrer bisherigen Verbindung mit der Kohlen-säure, die gasförmig entweicht, zuerst der schwächeren Base in jenen Salzen, d. i. dem Quecksilber entzieht, wogegen sie ihren Sauerstoff an das Quecksilber abgibt, so daß hierdurch in Wasser auflösliches Chlornatrium (Kochsalz) und unauflösliches Quecksilberoxyd gebildet werden, welches letztere mit einem Theil des in der Flüssigkeit vorhandenen Chlorammoniums vereinigt, als weißer Präcipitat zu Boden fällt. Wenn also 2 At. Quecksilberchlorid, 2 Hg Cl , die mit 1 At. Chlorammonium, NH^4Cl , sich in der Flüssigkeit aufgelöst befinden, durch zugemischte 2 At. Natron, 2 Na , zerlegt werden, so entstehen 2 At. Chlornatrium, 2 Na Cl , und 2 At. Quecksilberoxyd, 2 Hg , welche letztere mit dem 1 At. Chlorammonium als weißer Präcipitat zu Boden fallen, und so das verlangte Präparat darstellen. Wird noch mehr Natron zugesetzt, so wirkt dieses auch zerlegend auf das Chlorammonium (Salmiak) ein, und das mit demselben im Niederschlage verbunden gewesene Quecksilberoxyd wird nach Verhältnis der durch das zu viel zugesetzte Natron bewirkten Zersetzung des Niederschlages ausgeschieden, wodurch das Präparat eine mehr oder weniger gelbe Farbe erhält. Zugesezte Salzsäure wird nur dadurch Verbesserung des Präparates bewirken, daß sie das ausgeschiedene Quecksilberoxyd auflöst, es

also aus dem Präcipitat entfernt, Salmiat aber dadurch, daß er sich mit dem ausgeschiedenen Dryde aufs neue verbindet, und die vorige Zusammensetzung wieder herstellt. Daß man diesem Uebelstande vorbeugt, wenn man geradezu die Quecksilbersublimatauflösung durch Ammoniat fällt, wobei durchaus alles Quecksilber vollständig niedergeschlagen wird, ist aus dem Vorgezogenen einleuchtend, und es gewährt diese Bereitungsweise, neben Wohlfeilheit, den Vorzug der vollkommenen Sicherheit vor etwaigem Mißrathen der Arbeit. Immer aber muß beim Trocknen des noch feuchten Niederschlages derselbe vor starker Wärme und vor den Sonnenstrahlen geschützt werden.

Das Hydrargyrum ammoniato-muriaticum findet nur als äußerliches Mittel Anwendung. Die Prüfung auf seine Reinheit ist die Erforschung der oben angegebenen Eigenschaften des reinen Salzes. Versüchtigt sich dasselbe nicht vollständig, so kann der Rückstand Kreide oder auch Bleiweiß seyn; beide Substanzen lösen sich in Säuren unter Aufbrausen auf, das Bleiweiß aber giebt auf der Kohle mit dem Löthrohre behandelt ein Bleikorn, auch wird der Rückstand durch darauf gegossenes schwefelwasserstoffhaltiges Wasser schwarzbraun gefärbt. Löste sich der Rückstand nicht in Säuren auf, so besteht er in Gyps oder Kiesel-erde; ersterer wird von kochendem Wasser aufgenommen, letztere nicht. Eine Beimischung von Kraftmehl ist durch die leichtere Beschaffenheit, und durch den kohligen Rückstand beim Glühen zu erkennen.

Hydrargyrum depuratum. Gereinigtes Quecksilber.

Nimm: Quecksilber ein Pfund.

Schütte es in eine hinreichend geräumige Retorte, und lege gedrehten Eisendraht in hinreichender Menge hinzu. Dann füge die Retorte an eine mit einer solchen Menge Wassers angefüllte Vorlage, daß die Mündung der Retorte von der Oberfläche des Wassers während der Dauer der Arbeit immer etwas abstehe. Hierauf werden im Sandbade, bei einem allmählig, jedoch nicht gar zu sehr verstärkten Feuer, neun Unzen abgezogen, welche vom Wasser abgesondert und getrocknet, durch eine papierne Lüte gegossen, und in einem gut verstopften Glase aufbewahrt werden.

Das im Handel vorkommende Quecksilber ist durch fremde Metalle verunreinigt, und man unterwirft es, um es hiervon zu befreien, einer Destillation. Diese wird am besten mit kleinen Quantitäten in starken gläsernen Retorten unternommen, in die man $\frac{1}{2}$ oder $\frac{1}{3}$ vom Gewichte des Quecksilbers Eisenseile, oder besser Eisendraht, eingelegt hat, welches die Oberfläche des Quecksilbers bedeckt, und das mechanische Aufwerfen ganzer Tro-

Tropfen während des Kochens verhindert. Den Retortenbals verlängert man durch eine Papiertüte, die in eine Wasser enthaltende Vorlage geführt wird, so daß sie wenig über die Oberfläche des Wassers ausmündet. Man bringt Wasser in die Vorlage, damit nicht die heißen Quecksilbertropfen unmittelbar auf das Glas fallen, und das Reissen der Vorlage veranlassen. Die Destillation darf nicht zu lange fortgesetzt werden, weil das zuletzt übergehende Quecksilber nicht mehr so rein ist. Die Hitze muß allmählig bis zum Kochen des Quecksilbers gesteigert, und bei diesem Grade erhalten werden, wobei die Destillation ohne alle Gefahr des Zerreißen der Retorte bewirkt wird. Ein chemisch reines Quecksilber kann jedoch durch diese Operation nicht erhalten werden, theils weil das Metall im Kochen bisweilen Tropfen mechanisch aufwirft, die mit in die Vorlage fallen, theils weil gewisse Legirungen, z. B. von Wismuth und Zink, wirklich zum Theil mit dem Quecksilber überdestilliren. In seiner vollkommensten Reinheit erhält man das Quecksilber nur, wenn es aus reinem Zinnober, mit einem gleichen Gewichte Kalkerde oder Eisenfeile gemischt, destillirt wird, und *Winkler* schlägt vor, zu diesem Endzweck Schwefelquecksilber künstlich dadurch zu bereiten, daß man 1 Th. reinen Schwefel in einem flachen irdenen Gefäße schmelzt und 6 Th. käufliches Quecksilber zusetzt, hierauf die Mischung unter beständigem Umrühren mit einem Glasstabe so lange mäßig erhitzt, bis dieselbe in eine schwarze Masse übergegangen, in welcher kein unangenehmes Quecksilber mehr sichtbar ist, wobei fast immer der Act der Verbindung mit Entflammung des Gemisches verbunden ist, die sogleich durch einen gut passenden Deckel erstickt wird. Die erhaltene schwarzgraue Masse wird mit einem gleichen Gewichte fein zerriebnem Aehkalk gemischt und der Destillation unterworfen. Man kann auch Zinnober mit 6mal seines Gewichtes Mennige mischen, und dieses Gemenge destilliren, wobei Schwefelblei und schwefelsaures Bleiorpd in der Retorte zurückbleiben. Es verflüchtigt sich bei diesen Operationen das Quecksilber im Augenblicke der Entbindung, und es findet gar kein mechanisches Aufstoßen des Quecksilbers statt. Auch aus dem ägenden Sublimat erhält man völlig reines Quecksilber, wenn man eine Sublimatauslösung mit eisernen Nägeln in einer eisernen Pfanne unter fortwährendem Umrühren mit einem eisernen Spatel kocht, so lange, bis der zuletzt genommene reine Spatel nicht mehr mit Quecksilberfingeln überzogen wird. Das Chlor tritt wegen näherer Verwandtschaft an das Eisen und Quecksilber scheidet aus; dieses muß dann mit Salzsäure und Wasser abgewaschen und getrocknet werden. Eben so wird aus dem rothen Quecksilberoxyde gelegentlich, bei Bereitung des Sauerstoffgases aus demselben, reines Quecksilber erhalten. Man reinigt auch das Quecksilber dadurch, daß man es mit verdünnter Schwefelsäure schüttelt, und die Säure so oft erneuert, bis eine frische Quantität derselben bei dem Schütteln nicht mehr trübe wird. Dann wird es durch öfteres Schütteln mit Wasser von anhängender Säure befreit und getrocknet. Aehnlich ist die Methode, das Quecksilber mit einer geringen Quantität Salpetersäure, oder mit einer Auflösung

434 Hydrargyrum muriaticum corrosivum

von Quecksilberchlorid zu digeriren, wodurch die fremden oxydationsfähigen Metalle ausgezogen werden.

(Ueber die Eigenschaften des reinen Quecksilbers siehe 1. Th. S. 549.)

Hydrargyrum muriaticum corrosivum. Aetzendes salzsaures Quecksilber.

(Mercurius sublimatus corrosivus. Aetzender Quecksilbersublimat. Bichloretum Hydrargyri. Doppelt Chlorquecksilber. Quecksilberchlorid.)

Nimm: gereinigtes Quecksilber zwölf Unzen.

Schütte sie in eine gläserne Retorte und gieße darauf zwanzig Unzen roher Schwefelsäure.

Dann setze die Retorte im Sandbade dem Feuer aus, bis nach dem Ueberdestilliren des Wassers und der Entwicklung der schwefeligen Säure der Inhalt gänzlich in eine weiße trockne Masse gebracht seyn wird. Diese mische zerrieben vorsichtig mit

einem gleichen Gewichte trocknen salzsauren Natrons.

Hierauf sublimire aus einem Kolben, oder lieber aus einer gläsernen Retorte, die nur bis zum dritten Theile angefüllt, und in Sand gestellt worden, mit welcher eine Borlage ohne Lutum verbunden ist, bei im Anfange gemäßigtem, nach der Vertreibung der zuerst zum Vorschein kommenden Wasser- und Salzsäuredämpfe aber stufenweise verstärktem Feuer. Die sublimirte krystallinische Masse bewahre vorsichtig, den Verordnungen gemäß, auf.

Den Quecksilbersublimat sollen die Chinesen schon lange vor Ankunft der Europäer in ihrem Lande gekannt haben. Die Bereitung desselben ist zuerst im 8. Jahrhundert von Geber angeführt und beschrieben worden, und diese bestand darin, daß 1 Th. Quecksilber, 2 Th. zur Röthe gebrannter Virriol, 4 Th. calcinirter Alaun, 1 Th. Kochsalz und 4 Th. Salpeter zusammen sublimirt werden sollten. Rhazes, Avicenna und mehrere andere ältere Chemiker befolgten im Wesentlichen dasselbe Verfahren, nur daß sie theils die Verhältnisse auf mannigfache Art abänderten, theils einen und den andern Stoff weglassen oder auch zusetzten. Im Jahr 1700 machte Kunckel seine Bereitungsmethode bekannt, nach welcher 12 Th. Quecksilber mit 20 Th. concentrirter Schwefelsäure in einer Retorte erhitzt wurden, bis alles Quecksilber in trocknes schwefelsaures Quecksilberoxyd verwandelt worden, dieses dann mit gleichviel Kochsalz gemengt, und das

Ganze der Sublimation unterworfen wurde. Dieses Verfahren wurde bald allgemein als zweckmäßig anerkannt, und ist auch noch in unsere jetzige Pharmakopöe aufgenommen worden.

Unmittelbar wird Chlorquecksilber gebildet, wenn Quecksilber in Chlorgas erhitzt wird, die Vereinerung erfolgt unter Feuerentwicklung, und es bildet sich einfach und doppelt Chlorquecksilber — Quecksilberchlorür und Quecksilberchlorid.

Im Großen wird der Sublimat folgendermaßen bereitet: Man übergießt in einer Retorte 12 Th. reines Quecksilber mit 20 Th. concentrirter Schwefelsäure, wozu jedoch auch, wenn die Säure das specifische Gewicht von 1,850 hat, 15 Th. hinreichen werden. Die Retorte bringe man in ein Sandbad, und lege eine Vorlage vor, die nicht lutirt, oder mit einem Gasleitungsgöhrle versehen seyn muß. Man gebe im Anfange schwaches, nach und nach verstärktes Feuer; es entbindet sich schweflige Säure, und zugleich geht das Wasser über, welches die concentrirte Schwefelsäure zu ihrem Bestehen, als flüssige Schwefelsäure, erforderte, und welches nun durch das Quecksilberoxyd, welches sich mit der trocknen Säure verbindet, abgeschieden wird. Bleibt die schweflige Säure mit der atmosphärischen Luft einige Zeit in Berührung, so geht sie in Schwefelsäure über. Das Quecksilber in der Retorte, durch den Sauerstoff der in schweflige Säure verwandelten Schwefelsäure in Dryd verwandelt, verbindet sich mit dem unzersehten Anthelle Schwefelsäure zu schwefelsaurem Quecksilberoxyde, welches eine weiße Masse bildet. Das Feuer wird so lange unterhalten, bis keine übergehende Flüssigkeit mehr bemerkbar ist, wo es dann, um das Salz in möglichster Trockne zu erhalten, noch eine kurze Zeit beträchtlich verstärkt werden muß. Je mehr die Schwefelsäure im Uebermaße angewendet war, desto mehr muß die Hitze verstärkt werden, um dieselbe zu verjagen, weshalb die Anwendung von zu viel Säure die Arbeit sehr erschwert. Nach dem Erkalten wird die Retorte zerschlagen, das völlig trockne schwefelsaure Quecksilberoxyd herausgenommen, und in einem gläsernen oder steinernen Mörser fein zerrieben. Noch vor dem Zerschlagen der Retorte trocknet man Küchensalz, welches ebenfalls den höchstmöglichen Grad der Trockenheit erhalten muß, und reibt es zum feinen Pulver. Es werden nun gleiche Theile dieses Küchensalzpulvers und des zerriebenen schwefelsauren Quecksilberoxydes innig gemengt, wobei man sich vor Stäuben zu hüten hat. (Auch dieses Verhältniß des Kochsalzes ist viel zu groß, indem schon die Hälfte vollkommen hinreichen würde, indeß verursacht die überschüssige Menge dieses wohlfeilen Materials keine Beschwerde bei der Arbeit, und gewährt eine größere Gewisheit, daß die Zerlegung vollständig erfolgen wird.) Das Gemenge wird nun in einen gläsernen Kolben gebracht, welcher so geräumig seyn muß, daß $\frac{1}{3}$ seines innern Raumes leer bleiben. Der Kolben wird in einer Capelle bis über die Hälfte des Umfanges seiner Kugel mit Sand umschüttet, die Mündung desselben bleibt offen. Man feuert im Anfange sehr mäßig, um die Kugel gleichförmig zu erwärmen; allmählig

erhöht man den Feuergrad bis zur schwachen Sublimationshitze. Der ähende Quecksilbersublimat legt sich im Anfange als eine lockere, nach und nach compacter werdende krystallinische Masse im Halse des Kolbens an. Um das völlige Verstopfen des Kolbens zu verhüten, steckt man in den Kolben eine gläserne Röhre, die bis auf die im untern Theile des Kolbens befindliche Salzmasse reicht. Man zieht diese bei zu dichter Anhäufung des Sublimats zuweilen heraus, und läßt sie wieder zurückfallen, wodurch immer eine Oeffnung erhalten werden muß. Gegen Ende der Sublimation wird das Feuer bis zum Glühen des Capellenbodens verstärkt, und wenn sich dabei kein beträchtlicher Anflug mehr zeigt, so ist die Arbeit beendigt. Man zerbricht den Kolben nach dem völligen Erstatten, und findet auf dem Boden desselben schwefelsaures Natron (Glaubersalz), welches aber wegen der möglichen Verunreinigung durch ähenden Sublimat schlechterdings nicht zum arzneilichen Gebrauche angewendet werden darf, auch bei den vorgeschriebenen Verhältnissen noch mit unzersehtem Kochsalze verunreinigt ist. Der größtentheils im Halse und im obern Theile der Kugel ansetzende Sublimat ist von blendend weißer Farbe, zeigt einen spießig krystallinischen Bruch, und ist stark durchscheinend.

Diese Arbeit ist allerdings mit einiger Gefahr verbunden, indem man dem Einschlucken der ähenden Sublimatdämpfe ausgesetzt ist, wenn man nicht vorsichtig dabei zu Werke geht. Man kann der Gefahr ausweichen, wenn man das schwefelsaure Quecksilberoxyd und das Natriensalz, jedes für sich, im fein zerriebenen Zustande in den Kolben schüttet, ihn dann mit einem Papier verstopft, und eine Zeitlang anhaltend alles unter einander schüttelt. Die Vermischung erfolgt hier so genau, wie beim Zusammenreiben, und man wird nicht von den sonst sich entwickelnden erstickenden Dämpfen der Salzsäure belästigt. Die Sublimation muß jederzeit unter einem gut ziehenden Schornstein vorgenommen werden, wo dann die aus dem Kolben entweichenden Dämpfe durch den Luftzug von dem Arbeiter abgeleitet werden. Zweitens ist die vollkommenste Trockenheit des Gemenges in mehr als einer Hinsicht unumgänglich notwendig, denn dem nicht vollkommen trocknen schwefelsauren Quecksilberoxyde hängt nicht bloß Feuchtigkeit, sondern auch noch freie Schwefelsäure an; diese entbindet im Anfange, ehe die wechselseitige Einwirkung stattfindet, aus dem Kochsalze Salzsäure, welche in Dampfgestalt entweicht, und nicht nur als solche dem Arbeiter nachtheilig wird, sondern sie zieht auch Feuchtigkeit aus der Luft an, sammelt sich am obern kältern Theile des Kolbens in Tropfen, welches auch der Fall mit den zugleich aus der feuchten Salzmasse entweichenden Wasserdämpfen ist, und diese zu Tropfen verdichtete Flüssigkeit fällt nun in den untern sehr heißen Theil des Kolbens zurück, welches das Herspringen desselben bewirkt, wobei man den im ganzen Arbeitshause sich verbreitenden giftigen Dämpfen ausgesetzt ist.

Es ist schon oben bemerkt worden, daß das Quecksilber (ein einfacher Stoff) auf Kosten eines Theils der Schwefelsäure zu Quecksilberoxyd (ein

zusammengesetzter Stoff) umgeschaffen werden müsse, damit es mit der (gleichfalls zusammengesetzten) Schwefelsäure sich zu schwefelsaurem Quecksilberoxyd verbinden könne. Da 100 Th. Quecksilber 7,9 Th. Sauerstoff aufnehmen, wenn sie zu Quecksilberoxyd werden, so werden die in Arbeit genommenen 12 Unzen Quecksilber 0,948 Unze Sauerstoff erfordern, welche von einem Theile der Schwefelsäure abgegeben werden müssen. 100 Th. Schwefelsäure enthalten 40,14 Schwefel und 59,86 Sauerstoff; 100 Th. schweflige Säure enthalten 50,144 Schwefel und 49,856 Sauerstoff; es zerfallen demnach unter den bedingenden Umständen 100 Th. Schwefelsäure in 80 Th. schweflige Säure und 20 Th. Sauerstoff. Um die 0,948 Unze Sauerstoff, die zur Drydation der 12 Unzen Quecksilber erforderlich sind, zu erhalten, werden demnach 4,74 Unzen trockner Schwefelsäure zerlegt in 0,948 Sauerstoff und in 3,792 Unzen schweflige Säure. Dadurch sind nun 12,948 Unzen Quecksilberoxyd gebildet worden, welche sich mit Schwefelsäure verbinden sollen. Schwefelsaures Quecksilberoxyd ist $Hg\ S = 1866,987$ (nämlich $1365,822 + 501,165$); berechnen wir hiernach die Bestandtheile dieses Salzes, so erhalten wir 63,3 Quecksilberoxyd und 36,7 trockne Schwefelsäure. Nach einer Analyse von Braconcamp und Siquerra-Di-va (Smeltur's Handbuch der theoret. Chem. 2te Aufl. I. S. 792.) besteht es aus 63,8 Dryd, 31,8 Säure nebst 4,4 Wasser (?) und Verlust. Dem durch stöchiometrische Rechnung gefundenen Verhältnisse der Bestandtheile zufolge 63,3 : 36,7, erfordern die 12,948 Quecksilberoxyd 7,51 trockne Schwefelsäure, oder, da 81,5 trockne Schwefelsäure 100 Vitriolöl von 1,850 spec. Gewichte geben, 9,214 Unzen Vitriolöl von 1,850 spec. Gew. Wenn wir die oben gefundenen 4,74 Unzen trockner Schwefelsäure auf dieselbe Weise in Vitriolöl von 1,850 spec. Gewicht übertragen, so erhalten wir 5,815 Unzen. Die erforderliche Menge roher Schwefelsäure von 1,850 spec. Gew., um 12 Unzen Quecksilber in schwefelsaures Quecksilberoxyd zu verwandeln, ist also $9,214 + 5,815 = 15,029$ Unzen, wodurch 20,458 Unzen schwefelsaures Quecksilberoxyd erhalten werden. Sollte das Vitriolöl nicht das gehörige spezifische Gewicht haben, so muß die Menge nach Verhältnis vermehrt werden. Das erhaltene schwefelsaure Quecksilberoxyd ist ein neutrales Salz, welches aber in aufgelöster Form nicht bestehen kann. Mit Wasser übergossen wird es in ein saures Salz, das sich auflöst, und in ein basisches, welches unauflöslich bleibt, zerlegt. Das in Wasser aufgelöste saure Salz kann durch Verdampfen des Wassers in weißen nadelförmigen Krystallen erhalten werden. Diese ziehen Feuchtigkeit aus der Luft an, und werden aus einer concentrirten Auflösung niedergeschlagen, wenn man concentrirte Säure zugießt. Das neutrale Salz widersteht anfangs der Einwirkung des Wassers, aber wenn sie zusammen digerirt werden, so findet die Zersetzung vollständig statt, und es bleibt ein reines Drittel schwefelsaures Quecksilberoxyd von einer schönen citronengelben Farbe zurück. Man nannte es ehemals Turpethum minerale, wegen der Ähnlichkeit, die man in sei-

nen medicinischen Wirkungen mit der Wurzel einer in vorigen Zeiten officinellen Pflanze, Convolvulus Turpetium, zu finden glaubte. Das basische Salz ist im Wasser nicht völlig unauflöslich.

Wenn 1 Ut. neutrales schwefel saures Quecksilberoxyd, HgS (= 1866,987) mit 1 Ut. Natriumchlorid, $NaCl$ (= 733,547) in wechselseitige Berührung gebracht werden (durch welche Zahlen zugleich das erforderliche Verhältniß beider Stoffe angegeben ist), so erfolgt unter Mitwirkung der Wärme eine gegenseitige Zersetzung der Salze, ein Austausch ihrer Bestandtheile, und es entstehen 1 Ut. NaS = 892,062 (Glaubersalz) und 1 Ut. $HgCl$ = 1768,172 (Quecksilbersublimat), d. h. die Schwefelsäure aus dem schwefelsauren Quecksilberoxyde steht in einem stärkern elektrischen Gegensatz, hat eine größere chemische Verwandtschaft zum Natron, dessen metallisches Radical ihr im Natriumchlorid entgegentritt, als zum Quecksilberoxyde; damit nun dieser Verwandtschaft genügt werden könne, entzieht das Natrium dem Quecksilberoxyde den Sauerstoff, wird zu Natron und verbindet sich mit der Schwefelsäure zu schwefelsaurem Natron, einem feuerbeständigen Salze, welches daher auf dem Boden des Kolbens zurückbleibt, dagegen geht nun das reducirte Quecksilber mit dem Doppelat. Chlor leicht eine Verbindung ein, bildet Quecksilberchlorid, welches, als ein in der Hitze flüchtiges Salz, sublimirt wird, und sich an dem obern Theile der Kugel des Glaskolbens ansetzt.

Die Bildung des ähnden Quecksilberchlorids erfolgt auch nach W e s t r u m h's Methode durch folgendes Verfahren. In eine völlig reine, heiß bereitete salpetersaure Quecksilberoxydauslösung wird reine Chlornwasserstoffsäure eingetropfelt. Es entsteht im Anfange ein weißer Niederschlag, welcher sich durch mehr zugesetzte Chlornwasserstoffsäure wieder auflöst. Diese Auflösung wird nun in einem gläsernen Gefäße an einen kalten Ort gestellt, es schießt ein Salz in langen spießigen biegsamen Krystallen an, welches von dem durch Sublimation erhaltenen Salze nur in seiner äußern Form verschieden ist. Die überstehende Flüssigkeit wird bei mäßiger Wärme weiter abgedampft, und liefert durch fernere Krystallisation noch eine beträchtliche Menge dieses Quecksilbersalzes; die endlich zurückbleibende nicht krystallisirbare Flüssigkeit enthält Salpetersäure, Salzsäure und noch etwas aufgelöstes ähndes Quecksilber.

Wenn zu dem aufgelösten Quecksilberoxydsalze Chlornwasserstoffsäure getropfelt wird, so treten der Sauerstoff des Oxyds und der Wasserstoff der Säure zu Wasser, Quecksilber und Chlor zu Chlornquecksilber zusammen. Die ersten Niederschläge, die sich zeigen, rühren von einem Antheile Oxydsalze her, durch welches nur so viel Chlor frei gemacht wird, daß einfach Chlornquecksilber, Kalomel, gebildet wird, welches, als eine unauflösliche Verbindung, einen weißen Niederschlag bildet. Fährt man mit dem Zusetzen der Chlornwasserstoffsäure fort, so wird durch die freigewordene Salpetersäure aus der Chlornwasserstoffsäure Chlor frei gemacht

(vergl. Acidum nitrico-muriaticum) und das einfache Chlorquecksilber zu doppelt Chlorquecksilber; Kalomel zu Sublimat. Bei dem Quecksilberoxydsalze erfolgt sogleich eine vollkommene Zersetzung; durch den Sauerstoff desselben wird so viel Chlornwasserstoffsäure gegenseitig zerfetzt, daß das frei werdende Chlor mit dem Quecksilber die dem Quecksilberoxyde entsprechende Verbindungsstufe, d. h. das Quecksilberchlorid, darstellt. Enthält also das salpetersaure Quecksilber kein Oxydul, so wird auch kein Kalomel gebildet. Der dennoch sich ebfindende Niederschlag ist nach Karsten basisches salpetersaures Quecksilberoxyd, welches Salz aber durch mehr zugefetzte Säure in der dadurch frei werdenden Salpetersäure sehr bald sich wieder auflöst, und dann in Sublimat verwandelt wird. Nach S e f f r ö m's Angabe erhält man dasselbe Präparat, wenn eine kochende, concentrirte Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul mit concentrirter Chlornwasserstoffsäure, so lange sich etwas niederschlägt, versetzt wird, und man eine gleiche Quantität Chlornwasserstoffsäure, wie die zum Niederschlage angewandte, zusetzt, und das Gemenge ins Kochen kommen läßt. Der Niederschlag (Kalomel) löst sich allmählig wieder auf, und aus der erkalteten Auflösung schießt das Chlorid in schönen Krystallen an. Dieses wird ferner erhalten, wenn man Quecksilberoxyd unmittelbar in Chlornwasserstoffsäure auflöst, wobei der Sauerstoff des Oxyds und der Wasserstoff der Säure zu Wasser, Quecksilber und Chlor zu Quecksilberchlorid zusammentreten.

Der ätzende Quecksilbersublimat stellt eine schwere, weiße durchscheinende Masse dar. Aus seiner Auflösung in Wasser krystallisirt er in weißen nadelförmigen oder plattgedrückten vierseitigen Prismen, die sich an der Luft nicht verändern. Er besitzt einen äußerst widrigen, herben metallischen Geschmack, und wirkt schon in kleiner Gabe als ein heftiges Gift, weshalb man auch bei dem Zerreiben desselben sich sehr vor dem aufsteigenden Staube in Acht nehmen muß. Er schmilzt bei einer höheren Temperatur, geräth ins Kochen und verflüchtigt sich. Er löst sich in 16 Th. kalten und in 3 Th. kochenden Wassers, und in 2½ Th. kalten und 1½ kochenden Alkohols, auch in 5 Th. kalten Aethers auf. Die Auflöslichkeit in Alkohol und Aether wird nach K a r l s (Voggendorff's Annalen 1827. 8. S. 608.) durch Zusatz von Campher sehr vermehrt. Werden diese Auflösungen in offener Luft abgedampft, so enthalten die Dämpfe eine kleine Quantität des Salzes, und nehmen einen eigenen scharfen Geruch an. Dieses Salz wird weder durch Schwefelsäure noch Salpetersäure oder eine andere Sauerstoffsäure zerfetzt; von Salpetersäure wird es leichter als von Wasser aufgelöst, aber es schießt bei dem Erkalten oder durch Abdampfen wieder daraus an. Auch von Chlornwasserstoffsäure wird es leichter als von Wasser aufgelöst. Ein Anbikzoll kochend heiße concentrirte Chlornwasserstoffsäure löst, nach J o h n D a v y, gegen 1000 Gran Quecksilberchlorid auf, und erstarrt bei dem Erkalten zu einer festen krystallinischen Masse von perlmutterartigem Glanze, aber von einer so gelinden Wärme, wie die der Hand, wird sie wieder flüßig. Der Luft ausgesetzt, verwittert sie, verliert den Ueberschuß von

Säure, und hinterläßt nur ein neutrales Salz. Sie wird auch durch die Destillation zersezt. Diese Verbindung scheint also nach Berzelius ein saures Salz zu seyn, welches jedoch noch eine nähere Untersuchung verdient. Die Auflösungen des Sublimats, der unmittelbaren Einwirkung des Sonnenlichts ausgesetzt, sezen nach einiger Zeit Chlorür ab, und die Auflösung wird sauer. Von brennbaren Körpern, z. B. Gummi, Zucker, Extracten, Oelen, Fetten, Harzen, Alkohol und vielen andern organischen Stoffen, wird es langsam zersezt, wobei das Chlorid zu Chlorür reducirt wird, und dieses geschieht besonders leicht, wenn es vom Sonnenlichte getroffen wird. Aetzende Alkalien, Kalk- und Barytwasser, auch Magnesia, schlagen aus den Auflösungen ein gelbes oder pomeranzfarbenedes Quecksilberoxyd nieder, das sich erst in dem Momente der Zersezung bildet; Ammoniak giebt einen weißen Niederschlag (siehe Hydrargyrum ammoniato-muriaticum). Schwefelwasserstoffgas bewirkt in geringerer Menge einen weißen, in größerer Menge einen schwarzen Niederschlag (siehe Reagentien, Aqua hydrosulphurata). Mit metallischem Kupfer in Berührung gebracht, wird dieses mit einem grauweißen Häutchen überzogen, das durch Reiben Politur annimmt. Der Quecksilbersublimat (der ältern Ansicht zufolge salzsaures Quecksilberoxyd) ist eine Verbindung von 1 At. Quecksilber mit 1 Doppelatom Chlor, Quecksilberchlorid, welches zu dem Quecksilberchlorür (Kalomel) sich eben so verhält, wie das Quecksilberoxyd zu dem Quecksilberoxydul. Seine stöchiometrische Bezeichnung und Zahl ist $HgCl = 1708,472$; das Verhältniß seiner Bestandtheile ist hiernach berechnet Quecksilber 74,08, Chlor 25,92, so daß, wenn nichts verloren ginge, von 12 Unzen Quecksilber 16,19 Unzen Sublimat erhalten werden müßten. Nach einer Analyse von Stromeyer besteht der Sublimat aus 80,58 Quecksilberoxyd und 19,42 hypothetisch trockner Salzsäure.

Ueber die bereits erwähnte Zersezbarkeit des Sublimats findet man Versuche von John Davy in Trommsd. N. J. X. 1. 1825. S. 188, aus denen hervorgeht, daß gepulverter Sublimat für sich von dem Sonnenlichte nicht verändert, daß aber die Auflösung in Wasser und Weingeist (die in Aether blieb unverändert) in dem Sonnenlichte zersezt wird; es bildet sich Kalomel, und Säure wird frei unter Entwicklung von Sauerstoffgas. Dieser Erfolg beruht auf der Zersezung eines Antheils Wasser, dessen Wasserstoff sich mit einem Antheile Chlor zu Chlorwasserstoffsäure verbindet, und dessen Sauerstoff frei wird. Es geht daraus die Regel hervor, wäßrige Sublimatauflösung nicht lange vorrätzig zu halten. Wurde Salzsäure oder Salmiak zugesetzt, so brachte die Einwirkung des Sonnenlichts während 3 Wochen keine Veränderung hervor. Diese Versuche beweisen, sagt John Davy, daß das Licht den Sublimat nicht zersezt, und daß nur dann Zersezung stattfindet, wenn Verwandtschaften der Stoffe unter sich ins Spiel kommen (die jedoch ohne Mitwirkung des Lichtes ruhen, D.).

Mit fetten und ätherischen Oelen erhitzt sich der Quecksilbersublimat

unter Bildung von Kohle zu Kalomel und Salzsäure, und bei der Anwendung des Terpenthindis bildet sich zugleich eine Art künstlicher Campher; mit Nelkenöl und Pfeffermünzöl destillirt eine purpurfarbige Verbindung von Salzsäure mit dem Oele über.

Der Sublimat wird in der Heilkunst gegen Syphilis sowohl innerlich als äußerlich verordnet. Man muß aber hierbei auf die oben erwähnten Umstände Rücksicht nehmen, und eine Auflösung des Sublimats mit Gummi, Extracten u. s. w. gemischt nicht lange den Einwirkungen des Lichtes aussetzen. *Grisey* bemerkte, daß Sublimat durch Zimmtwasser zersetzt, und wahrscheinlich benzoesaures Quecksilberoxyd niedergeschlagen würde. Einer Mischung aus Sublimat und Mohnsaft wurde Kaltwasser zugesetzt, und hierdurch nicht ein rother, sondern ein schmutzig grauer Niederschlag erhalten. Zum innerlichen Gebrauche wird er am häufigsten und am zweckmäßigsten in Pillenform verordnet, und zwar mit *Saccus Liquiritiae*, welcher am wenigsten zersetzend wirkt, und die Pillen auflöselich erhält. *Prof. Laddéi* hat empfohlen, den Sublimat mit dem aus dem Weizenmehl durch Auswaschen der Stärke dargestellten Kleber zu Pillen gemacht innerlich anzuwenden, wodurch der Sublimat so gedämpft werde, daß man ungestraft große Gaben verabreichen könne. Dieses Dämpfen des Sublimats hat aber in der zum großen Theil erfolgenden Zersetzung des Sublimats seinen Grund, und ganz dasselbe erfolgt in den nach *Dzond's* Methode aus Semmelkrumen bereiteten Pillen, die auch frisch bereitete Kalomel enthalten. Die zweckmäßigsten Einhüllungsmittel möchten wohl destillirtes Wasser, Laktrizenast, Altheepulver u. dgl. seyn.

Die Reinheit des Sublimats geht aus den oben angeführten Eigenschaften hervor. Siebt er mit Wasser und Alkohol nicht eine vollkommen klare und farblose Auflösung, sondern bleibt ein Rückstand, so ist dies Kalomel, das mit Kaltwasser übergossen eine schwarze Farbe annimmt. Man hat bisher den in Fabriken bereiteten Sublimat in Verdacht einer Verfälschung mit Arsenit gehabt, indessen widersprachen dem die Erfahrungen der bewährtesten Chemiker; weißer Arsenit würde vom Weingeiste nicht aufgenommen werden.

Durch die höchst giftigen Wirkungen dieses Quecksilbersalzes kann sehr leicht Lebensgefahr herbeigeführt werden, und in solchen Fällen ist nach den Erfahrungen von *Dr. Pfla* Etweiß ein so vortreffliches Gegengift, daß die giftigen Wirkungen des Chlorids dadurch in wenigen Augenblicken aufhören. Die Eigenschaft des Etweißes, das Chlorid aus seiner Auflösung niederzuschlagen, veranlaßte ihn, bei einer ihm vorgekommenen Vergiftung dieses leicht anzuschaffende Mittel zu versuchen. Dem Kranken wurde sogleich dadurch geholfen, und die Erfahrung hat nachher die Richtigkeit dieser Entdeckung bestätigt. *Laddéi* hat auch den Kleber wirksam gefunden. Um in solchen Vergiftungsfällen den Sublimat nachzuweisen, ist das salzsaure Zinnorydul (Zinnchlorür) das empfindlichste Reagens, dessen Kenntniß wir *Bostra* verdanken. Dieses Reagens zeigt noch bei einer Sublimat-

auflösung, die 1 Th. Sublimat gegen 40,000 Th. Wasser enthält, die Gegenwart desselben durch eine dunkelgraue Färbung, bei geringerer Verdünnung durch einen grauen Niederschlag an, wahrscheinlich dadurch, daß Zinnchlorid gebildet, und metallisches Quecksilber ausgeschieden wird. Das Zinnchlorid muß aber zu diesem Zwecke am besten frisch und mit der Sorgfalt bereitet seyn, daß es kein Chlorid enthalte. Eiweißstoff hindert im frischen Zustande die Empfindlichkeit des Reagens nur wenig oder fast gar nicht; ist aber der Eiweißstoff coagulirt, so enthält das mit demselben digerirte Wasser keinen Sublimat, dieser wird aber in dem coagulirten Eiweißstoffe durch das Zinnchlorid entdeckt, indem ein Tropfen desselben die Substanz beinahe schwarz färbt. Bei Untersuchungen ist es also nicht bloß nöthig, die im Magen enthaltene Flüssigkeit, sondern auch die Magensubstanz selbst zu prüfen. Salzsäure, welche nach Probst die im Magen vorhandene Säure ist, hindert nicht die Einwirkung des Zinnchlorids auf Sublimat, wenn Eiweißstoff vorhanden ist, sondern scheint dieselbe noch deutlicher dadurch zu machen, daß sie die Coagulation des Eiweißstoffes befördert, und den schwarzgrauen Niederschlag noch deutlicher erkennen läßt. Nicht viel weniger empfindlich ist das Schwefelwasserstoffgas (siehe Reagentien, Aqua hydrosulphurata).

Demnächst ist eins der empfindlichsten Reagentien auf Quecksilber in seinen Verbindungen das metallische Kupfer. Eine kleine blante Kupfermünze wird noch vollständig mit einer grauweißen Haut überzogen, die durch Politur Silberglanz annimmt, wenn auch nur $\frac{1}{3}$ Gran des Quecksilbersalzes vorhanden ist, ja noch bei $\frac{1}{7}$ Gran absoluter Menge zeigen sich einzelne weiße Flecke. Zur Beförderung dieser galvanisch-elektrischen Reduction des Quecksilbers aus allen seinen Verbindungen kann man einen Tropfen Salpetersäure hinzufügen. Eine andere nette Methode der Reduction des Quecksilbers hat Nicole angegeben: Man umwindet einen goldnen Ring schraubensförmig mit einem kleinen Staniolblättchen. Sodann bringt man die verdächtige Flüssigkeit, wenn es erforderlich ist, durch Verdunsten concentrirt, oder die verdächtige Substanz mit soviel destillirtem Wasser befeuchtet, daß eine Art von Teig entsteht, in ein Ubrglas, und senkt nun den kleinen galvanischen Apparat (den mit Staniol umwundenen Ring) hinein. Der Zusatz eines Tropfens Salzsäure bewirkt die Zersetzung des Quecksilbersalzes; das reducirte Quecksilber bezieht sich an den negativen Pol, an das Gold, mit dem es sich amalgamirt, und das Chlor oder die Säure, mit dem das Quecksilber oder mit welcher das Quecksilberoxyd verbunden war, an das Zinn. Endlich kann man das Quecksilber aus seinen Salzen dadurch abscheiden, daß man diese mit kohlensaurem Kali oder Natron in einer unten zugeschmolzenen Glasröhre zum Glühen erhitzt, wobei sich das Quecksilber (dessen Dryde bei der Glühitze reducirt werden) in metallischer Gestalt sublimirt. Ubergießt man animalische Stoffe mit einer Auflösung von Quecksilberchlorid, so verbinden sie sich mit dem Salze, schrumpfen etwas zusam-

men, werden fester, nehmen eine weiße Farbe an, und sind darauf nicht mehr der Verwesung unterworfen. Man bediente sich daher dieses Salzes auch zur Aufewahrung gewisser anatomischer Präparate, und man hat es mit glücklichem Erfolge angewandt, um Leichen, die man einige Zeit vor dem Einleiden in eine Aufsfung von Sublimat in starkem Branntwein eingetränkt hat, gegen die Verwesung zu bewahren.

Hydrargyrum muriaticum mite. Mildes salzsaures Quecksilber.

(Mercurius dulcis. Versüßtes Quecksilber. Calomelas. Calomel. Chloretum Hydrargyri. Einfaches Chlorquecksilber. Quecksilberchlorür.)

Nimm: käufliches ätzendes salzsaures Quecksilber vier Theile.

Wenn sie in einem gläsernen oder steinernen Mörser mit Vorsicht und zwar unter öfterer Besprengung mit einigen Tropfen Weingeist gepulvert worden, so setze hinzu

gereinigtes Quecksilber drei Theile.

Mische durch Reiben, bis die Quecksilberkügelchen völlig verschwunden seyn werden. Gemischt schütte es in einen länglichen gläsernen Kolben, und sublimire nach den Regeln der Kunst im Sandbade. Die sublimirte, von Quecksilberkügelchen freie Masse zerleiße und sublimire von neuem. Dann bringe sie durch anhaltendes Reiben in ein höchst feines Pulver, übergieße sie

mit einer hinreichenden Menge alkoholisirten Weingeistes,

und digerire, bis das vielleicht eingemischte ätzende salzsaure Quecksilber aufgelöst seyn wird. Endlich trenne das Pulver von dem Weingeiste durch Filtration, trockne und bewahre es an einem schattigen Orte vorsichtig auf.

Es sey ein weißes oder gelbliches höchst feines Pulver, von ätzendem salzsaurem Quecksilber durchaus frei. Daher lasse es in Schwefeläther gekocht auf den Zusatz von Kaltwasser oder Aetzalkalauge oder von schwefelwasserstoffhaltigem Wasser zu der filtrirten Flüssigkeit keinen Niederschlag fallen.

Den versüßten Quecksilbersublimat, auch Panacea mercurialis, Aquila alba mitigata, Manna metallorum genannt, scheint zuerst Osvald Kroll im Jahr 1609 zu bereiten gelehrt zu haben; er kommt jedoch auch

schon 1608 in den Schriften von *Begu* in vor, und wird *Draco mitigatus* genannt. Im J. 1696 gab *Le Mort* ein Verfahren an, nach welchem lebendiges Quecksilber mit Kochsalz vermischt, und das Gemisch mit dem doppelten Gewichte Colcothar sublimirt werden sollte. Im Jahr 1735 theilten die Herausgeber der ältern Pharmacopoea Edinburgensis eine Vorschrift zur Bereitung dieses Präparats mit, nach welcher 4 Th. Aetzsublimat mit 3 Th. Quecksilber sublimirt werden sollten, und die auch bald allgemein als höchst zweckmäßig anerkannt wurde. *Baumé* machte 1772 bekannt, daß jeder versüßte Quecksilbersublimat im Pfunde $\frac{1}{4}$ bis 1 Quentchen äßender Sublimat enthalte, und daß es nöthig sey, zur Absonderung dieser nachtheiligen Beimischung das Präparat zu zerreiben, und mit Salmiakwasser auszukochen. *Scheele* lehrte 1778 dieses Präparat auch auf nassem Wege durch Zerlegung einer Auflösung von Quecksilber in Salpetersäure durch eine Auflösung von Kochsalz zu gewinnen, worauf er wahrscheinlich durch frühere Erfahrungen *Boerhaave's*, *Lemeroy's* und *Neumann's* über diesen Gegenstand geleitet worden war. *Bucholz* verbesserte später 1801 und 1807 dieses Verfahren *Scheele's*, und zeigte gegen die Meinung anderer Chemiker, daß sich auf diese Weise ein reines Präparat gewinnen lasse. *Hagen* empfahl 1792, um das mühsame und gefährliche Zusammenreiben zu vermeiden, das laufende Quecksilber auf den gepulverten Aetzsublimat in dem Sublimirgefäße zu schütten, und das Ganze wie gewöhnlich zu sublimiren. *Bucholz* und Andere fanden jedoch, daß hierbei ein größerer Antheil als gewöhnlich Aetzsublimat und Quecksilber unverändert in die Höhe gebe, ehe Kalomel gebildet werde.

Um dieses Präparat auf dem von der Pharmakopoe vorgeschriebenen trocknen Wege zu bereiten, werden 4 Th. äßender Sublimat in einem steinernen Mörser zerrieben, und mit etwas Alkohol befeuchtet, um das Stäubchen zu verhüten. Dann setzt man 3 Th. reines metallisches Quecksilber hinzu, und reibt das Ganze so lange unter einander, bis man wenig Quecksilberfögelchen mehr wahrnimmt, und alles in eine graue Masse verwandelt ist. Diese trocknet man wieder bei gelinder Wärme, und schüttet sie nach der Menge derselben in 12 bis 18 Unzen haltende Mirturgläser von guter gleichförmiger Beschaffenheit, die nicht allzudick sind, und eine etwas weite Mündung haben, oder man wählt auch Sublimirkölbchen von dünnem, gut gekühltem grünem Glase; die Gefäße dürfen nur zum vierten, höchstens dritten Theile damit angefüllt werden, und sie werden nun in eine gut ziehende Sublimircapelle so eingeseht, daß nur 1 Zoll hoch Sand unter jedem Glase bleibt, und die Gläser so weit mit Sand umgeben werden können, daß etwa nur der vierte Theil ihrer Höhe unbedeckt bleibt. Nun giebt man anfangs gelindes Feuer, damit alles gehörig durchwärmt werde, und verstärkt solches hernach soweit, daß der Inhalt der Gläser anfängt sich zu verflüchtigen. Ist nun das sich anfangs sublimirt habende überschüssig zugefetzte Quecksilber verflüchtigt worden, so verstopft man die Mündung der Gläser ganz locker mit einem Kreidenstöpsel, entfernt mit Behut-

samkeit, doch möglichst schnell, den Sand einige Zolle von dem obern Theile der Gläser, damit sich der aufsteigende Sublimat an diesem abgekühlten Theile verdichten und ansehen könne. Man unterhält nun die zur Sublimation nöthige Hitze gleichförmig so lange, bis man den Boden der Sublimirgefäße leer und glühend sieht. Während der Sublimation muß man bisweilen die Kreidestöpsel lüften, und wenn eine Mündung durch den aufgestiegenen Sublimat sich verstopft haben sollte, sie wieder mit einem Drahte öffnen. Ist die Sublimation beendigt, so zieht man die Gefäße noch heiß aus dem Sande, überfährt sie an den Stellen, wo sich der Sublimat angefest hat, mit einem nassen Schwamme, wodurch das Glas Risse beförmigt, und sich nach dem völligen Erkalten der Sublimat leicht ablösen läßt. Diesen sondert man, wenn es nöthig ist, von den äußern durch Quecksilber beschmutzten Theilen, die man zu einer neuen Sublimation aufbewahrt. Den übrigen aus verden Stücken bestehenden milden Quecksilbersublimat reibt man auf einem Präparirstein mit Wasser zum feinsten Pulver, so daß dieses getrocknet und zwischen geglättetes Papier plattgedrückt auch nicht im mindesten glänzende Punkte mehr erkennen lasse, dann wird dieses, um jede Spur von Sublimat zu entfernen, mit Wasser ausgewaschen, bis dieses auf Zinnchlorür (salzsaures Zinnorodul) nicht mehr im mindesten wirkt, oder noch besser mit Alkohol digerirt, hierauf im Schatten getrocknet und aufbewahrt. Um das Präpariren zu beschleunigen, hat Oswald vorgeschlagen, das Schlemmen zu Hülfe zu nehmen. Unsere Pharmakopöe schreibt eine nochmalige Sublimation vor, und diese wird auch vorzunehmen seyn, wenn das Präparat nach der ersten Sublimation noch abgeforderte Theilchen von metallischem Quecksilber und äzendem Sublimat eingemengt enthalten sollte, so daß man nach der zweiten Sublimation von der völligen Gleichartigkeit des Präparats überzeugt seyn kann; indessen ist dieses bei gut geleiteter Arbeit nicht der Fall, und nur die äußere Rinde der verden Sublimatstücke zeigt einen grauen Anflug von fein zerkleinertem metallischem Quecksilber und äzendem Sublimat, der sich leicht durch mechanische Mittel wegnehmen läßt. In frühern Zeiten glaubte man durch wiederholte Sublimationen das Präparat zu verbessern, und man nannte das 6 mal sublimirte Calomelas, das 9 mal sublimirte Panacea mercurialis; statt dieser beabsichtigten Verbesserung ist aber vielmehr zu befürchten, daß durch wiederholte Sublimation etwas Sublimat gebildet werde. Das früher gebräuchliche Auswaschen des präparirten veräuserten Quecksilbers mit Salmiakwasser ist verwerflich, weil hierdurch eine theilweise Zerlegung des Präparats in Aethiopsulmat und metallisches Quecksilber herbeigeführt wird.

Die Bereitung des Calomels auf nassem Wege nach Scheel's Vorschrift geschieht auf folgende Weise: Man bereitet eine salpetersaure Quecksilberorodulauflösung, mit der Vorsicht, daß sie so wenig wie möglich Quecksilberorodul enthalte. Diese Auflösung wird mit Salzsäure oder Kochsalzlösung so lange versetzt, als noch ein weißer Niederschlag entsteht. Es wird hier die dem Quecksilberorodul entsprechende Verbindungsstufe zwischen

Chlor und Quecksilber, d. i. Quecksilberchlorür, gebildet werden müssen, welches zu Boden fällt, wogegen, wenn die Auflösung auch Quecksilberoxyd enthielt, auch diesem Antheile entsprechend Quecksilberchlorid, d. i. Aetzsublimat, gebildet werden muß, welches in der Flüssigkeit aufgelöst bleibt, auch völlig durch Auswaschen entfernt werden kann. Indessen wird auch die salpetersaure Quecksilberauflösung allein schon durch zugesetztes Wasser zersezt in ausfällliches saures, und in unauflösliches basisches salpetersaures Quecksilberoxydul und Oxyd, welches letztere sich dem niedergefallenen Kalomel beimengt. Dieses basische Salz wird zwar durch im Uebermaße zugesetzte Salzsäure zersezt, jedoch wollen ärztliche Beobachtungen das auf nassem Wege bereitete Kalomel von heftigerer Wirkung gefunden haben. Da man dieselbe Beobachtung auch bei dem nach der Methode der Herren *Jewel* und *Henry* präparirten Kalomel gemacht haben will, die darin besteht, daß vermöge einer besondern Vorrichtung die sublimirenden Dämpfe des Kalomels in einen Ballon, der Wasser enthält, geleitet werden, während zu gleicher Zeit von der andern Seite Wasserdämpfe in den Ballon treten, durch welche die Kalomeldämpfe höchst fein zertheilt gefällt werden, und in das Wasser des Ballons fallen, so ist wohl Grund anzunehmen, daß das Präparat in dem höchst feinsten zertheilten Zustande, in den es durch beide zuletzt erwähnte Methoden versezt wird, eine heftigere Wirkung zeige, als wenn es auf dem Präparirstein fein gerieben worden; keine derselben darf daher angewendet werden. Ähnliches zeigen die Verbindungen des Antimons mit Schwefel.

Es ist noch übrig, die Entstehung des verflüchteten Quecksilbers zu erklären. Nach der ältern Theorie, welche die Salzsäure als eine Sauerstoffsäure betrachtet, ist der ägende Sublimat salzsaures Quecksilberoxyd, welches beim Zusammenreiben mit metallischem Quecksilber einen Theil seines Sauerstoffes, der das metallische Quecksilber oxydulirt, abtritt und dadurch selbst zu Oxydul wird. Da ferner die Oxydulsalze nicht so viel Säure enthalten, als die Oxydsalze, so ist auch die im Sublimat enthaltene Salzsäure hinreichend, um mit der größeren Menge Oxydul salzsaures Quecksilberoxydul zu bilden, welches als Kalomel sublimirt. Es ist indessen diese Theorie, wenigstens in Hinsicht der wasserleeren Verbindungen der Salzsäure, gänzlich aufgegeben worden, und man sieht diese salzartigen zusammengesetzten Stoffe an als Verbindungen des Chlors mit den elementaren Stoffen, und hiernach sind ägender und milder Quecksilbersublimat Verbindungen des Chlors mit Quecksilber, und nur in dem Verhältnisse ihrer Bestandtheile verschieden. Der ägende Sublimat ist, wie wir gesehen haben, Hg Cl , d. h. 1 Doppelatom Chlor ist mit einem einfachen Atome Quecksilber verbunden; sehen wir daher noch ein einfaches Atom Quecksilber hinzu, so erhalten wir Hg Cl , d. h. Kalomel. Wir können hiernach die erforderliche Menge metallisches Quecksilber genau berechnen, nämlich 1 At. Quecksilberchlorid (Aetzsublimat) = 1708,472, erfordert 1 At. Quecksilber = 1265,822, um in Quecksilberchlorür (Kalomel) umgewandelt zu werden,

es erfodern also 4 Th. Sublimat 2,96 Th. Quecksilber, nämlich $1708,472 : 1265,822 = 4 : 2,96$, also beinahe 3, wodurch das vorgeschriebene Verhältniß als völlig richtig erwiesen wird. Das Doppelatom Chlor, welches im Sublimat an ein einfaches Atom Quecksilber gebunden ist, wird durch Hinzufügung eines zweiten Atoms Quecksilber unter Mithilfe der Wärme so vertheilt, daß sowohl das Quecksilberchlorid als das metallische Quecksilber als solche zu bestehen aufhören, und eine neue chemische Verbindung entsteht, die auf 1 Doppelatom Chlor ein Doppelatom Quecksilber enthält, und Quecksilberchlorür, einfach Chlorquecksilber ist.

Das Quecksilberchlorür im sublimirten Zustande ist eine weiße, durchscheinende, silberglänzende krystallinische Masse, die eigentlich aus langstrahligen, vierseitigen Prismen besteht, die zugespitzt sind, und bei der stärkern Sublimirhize ein Zusammenschmelzen erlitten haben. Mit einem harten Körper geribt, giebt es einen hellgelben Strich. Im feinzerriebenen Zustande stellt es ein gelblich weißes Pulver dar. Wenn es im Finstern gestossen oder zerbrochen wird, so leuchtet es, wie wenn man Zucker auf gleiche Art behandelt, und giebt ein blizähnliches Licht. Vom Sonnenlichte wird es geschwärzt. Das zerriebene Präparat ist geschmacklos und selbst im kochenden Wasser unauflöslich, auch Alkohol nimmt nichts davon auf. Durch Zusatz von ein wenig kausischem Alkali soll es, nach *Stromeyer*, in ein basisches Salz verwandelt werden können, und dasselbe Salz soll, nach *Donovan*, gebildet werden, wenn das neutrale Salz 20 bis 30mal nach einander mit Wasser gekocht, oder sehr vertheilt dem Sonnenlichte ausgesetzt wird. *Davon* sieht, wahrscheinlich mit Recht, diese Producte als Gemenge von Drydul mit unzersehtem Chlorür an. *Donovan* führt an, daß, wenn man auf fein zerriebenes Kalomel einige Tropfen kausisches Kali fallen läßt, dasselbe eine braune Farbe annimmt. Er erklärt dieses so, daß sich basisches Quecksilberchlorid bilde und eine Portion Quecksilber regulinisch wieder hergestellt werde. Wird es mit einer hinreichenden Menge Aetzlauge oder Kalkwasser geschüttelt, so wird es schwarz und es scheidet sich Drydul aus, wobei Chlorkalium oder Chlorcalcium in der Auflösung bleibt. Reine Magnesia mit Wasser gemengt bewirkt dasselbe. Wenn das neutrale Salz lange mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure gekocht wird, so wird das Chlorür in Chlorid zerseht, welches durch die Säure aufgelöst, und in Metall, welches reducirt wird. Erhizte Schwefelsäure erzeugt, unter Entwicklung von schwefliger Säure, schwefelsaures Quecksilberoxyd und Sublimat. Durch Salpetersäure wird es in salpetersaures Quecksilberoxyd und Sublimat verwandelt. Goldschwefel und Kermes zerlegen es schon durch Reiben; vollständiger beim Kochen mit Wasser, wobei Chlorantimon (*Batyrum Antimonii*) und Schwefelquecksilber erzeugt werden. Blausäure und blausäurehaltige Wasser zerlegen es nach *Miur* ebenfalls, bilden doppeltes Cyanquecksilber und Salzsäure unter Abscheidung von metallischem Quecksilber. *Jod* verwandelt es nach Versuchen von *Planché* und *Soubertan* (Eronmsd. N. J. XV. 4. 1827. S. 141.) in Aetzsublimat und in ein-

448 Hydrargyrum oxydatum rubrum praep.

saches oder doppeltes Jodquecksilber. 1 Th. Jod und $\frac{1}{2}$ Th. Kalomel zer-
setzen einander vollkommen zu Aethersublimat und doppeltem Jodquecksilber.
In der Hitze ist es flüchtig, und verdampft in dicken weißen Dämpfen,
ohne zu schmelzen. Es ist $\text{HgCl} = 2974,295$ und besteht hiernach
berechnet in 100 Th. aus 85,12 Quecksilber und 14,88 Chlor. Nach
einer chemischen Analyse von Stromeyer besteht es aus 88,95 Queck-
silberoxyd und 11,07 hypothetischer trockner Salzsäure. Spec. Gew.
 $= 7,176$.

Bei der Prüfung dieses Präparats auf seine Reinheit hat man vor-
züglich auf Gehalt an ägendem Sublimat sein Augenmerk zu richten.
In dieser Absicht kocht man das Kalomel mit Aether oder Alkohol, fil-
trirt ab, versetzt mit achtmal soviel Wasser, und setzt dann Kaltwasser
und zu andern Theilen Zinnchlorür oder Schwefelwasserstoffwasser hinzu;
ersteres erzeugt mit dem etwa vorhandenen Sublimat einen röthlichgel-
ben, letztere geben einen schwarzgrauen Niederschlag. Freies metallisches
Quecksilber giebt die graue Farbe des Präparats zu erkennen, die ihm
jedoch auch durch das Sonnenlicht erzeugt worden seyn kann; auch ent-
wickelt darauf gegossene Salpetersäure salpetersäure Dämpfe. In der
Hitze muß es sich vollständig versüchtigen; Kalk u. dergl. bleiben im
Rückstande. Sollte basisches salpetersaures Quecksilberoxydul beigemischt
seyn, so werden in der Hitze oder beim Uebergießen mit concentrirter
Schwefelsäure rothe salpetersäure Dämpfe entwickelt werden.

Das Kalomel wird in Pulver- und Pillenform verordnet.

Hydrargyrum oxydatum rubrum praeparatum.

Präparirtes rothes Quecksilberoxyd.

(Mercurius praecipitatus ruber praeparatus. Präparirtes
rothes Quecksilberpräcipitat. Oxydum hydrargyricum prae-
paratum.)

Nimm: gereinigtes Quecksilber ein Pfund.

Löse es auf in

einer hinreichenden Menge Salpetersäure.

Die Flüssigkeit werde in einem passenden Geschirre, bei im An-
fange gelindem, nachher stärkerem Feuer, zur Trockne verdampft.
Dann setze hinzu

gereinigtes Quecksilber ein Pfund,

und reibe es bis zur Lödrung desselben. Das Pulver brenne
in einem irdenen nicht glasirten Geschirre, von etwas weitem
Boden, unter bisweiligem Umrühren mit einem gläsernen Spa-
tel, mit Bedacht, bis es eine rothe Farbe annimmt. Endlich
bringe es durch anhaltendes Reiben in ein höchst feines Pulver,

Il. Baumgartner

trockne es an einem dunkeln Orte und bewahre es vorsichtig den Verordnungen gemäß auf.

Es kann auch aus dem käuflichen rothen Quecksilberoxyde, wenn es hinlänglich rein vorkommt, bereitet werden; dieses koche mit einer hinreichenden Menge desillirten Wassers, giesse die Flüssigkeit ab, süße den Rückstand durch Abwaschen aus, und bewahre es auf wie vorhin.

In Wasser abgekocht muß es Lackmuspapier nicht röthen.

Das rothe Quecksilberoxyd, aus dem salpetersauren Quecksilber in der Hitze erhalten, wurde von *W a i m u n d P u l l* in der letzten Hälfte des 13. Jahrhunderts bereits als bekannt angeführt. Gegen Ende des 17. Jahrhunderts erwähnte *Boyle* des rothen Quecksilberoxydes, durch bloßes Erhitzen des Quecksilbers beim Zutritte der Luft ohne Salpetersäure erhalten, als einer bekannten Erfahrung. *Van Mons* machte 1799 darauf aufmerksam, daß bei der gewöhnlichen Bereitungsart des rothen Oxydes aus dem salpetersauren Quecksilber zu viel Säure unbenutzt verloren gehe, welche wohl zur Umwandlung von mehr Quecksilber in Oxyd verwendet werden könnte, worauf *Fischer* im Jahr 1802 ein Verfahren ausmittelte, bei welchem die Hälfte der Salpetersäure erspart wurde.

Die directe Oxydation des Quecksilbers durch den Sauerstoff der Luft, eine in früherer Zeit bisweilen gebräuchliche sehr langwierige Operation, wurde dadurch bewirkt, daß in eine Phiole mit flachem Boden und langem Halse, der am besten zu einer Haarröhre ausgezogen worden, so viel metallisches Quecksilber geschüttet wurde, daß der Boden der Phiole einige Zolle hoch damit bedeckt war. Man stellte dann das Gefäß in ein Sandbad, erhitzte es bis zum gelinden Sieden des Quecksilbers, und erhielt es Monate lang in immerwährendem Kochen. Die aufsteigenden Quecksilberdämpfe zogen allmählig Sauerstoff aus der Luft an, und bildeten das Quecksilberoxyd, das sich in krystallinisch glänzenden Schuppen auf dem Quecksilber anhäufte; durch fortgesetzte Arbeit wurde endlich alles Quecksilber auf die angegebene Art oxydirt, wobei aber die Hitze nicht zu sehr gesteigert werden durfte, weil eine zu große Hitze die bereits eingegangene Vereinigung des Quecksilbers mit dem Sauerstoffe wieder aufhebt, und das Quecksilberoxyd reducirt. Das auf diese Art erhaltene rothe Quecksilberoxyd wurde für sich niedergeschlagenes Quecksilber (*Mercurius praecipitatus per se*) genannt.

Wenn nun auch durch dieses Verfahren ein völlig reines Oxyd erhalten wird, so wird es doch seiner langen Dauer und seiner Kostspieligkeit wegen nicht angewendet, sondern nur das auch von der Pharmakopöe vorgeschriebene. Hierzu wird reines Quecksilber in reiner, von Salzsäure freier Salpetersäure in der Siedehitze aufgelöst, zu welchem Zwecke die Salpetersäure

säure in kleinen Portionen so lange hinzugefügt wird, bis alles Quecksilber aufgelöst ist. 2 Th. Quecksilber erfordern gewöhnlich nicht mehr als 3 Th. Salpetersäure von 1,200 bis 1,250 spec. Gew. Die Auflösung wird hierauf in einer porzellanenen Schale bis zur Trockne verdampft, und das erhaltene trockne Salz mit einem gleichen Gewichte Quecksilber, als aufgelöst worden, so lange zusammengerieben, bis alle Quecksilberkügelchen verschwunden sind, wobei man das Gemenge von Zeit zu Zeit mit etwas desfiltrirtem Wasser befeuchtet. Die gleichförmige Masse trocknet man an einem mäßig warmen Orte aus, bringt sie in einen Tiegel oder in eine offene Retorte, und erhitzt diese, bis sich aus der beinahe bis zum Rothglühen erhitzten Retorte kein Geruch von Stickstoffoxydgas mehr verbreitet, oder keine rothen Dämpfe mehr entweichen, indem sich auf Kosten der Luft wieder salpetrige Säure erzeugt. Es kommt hierbei darauf an, den gehörigen Hitzeegrad anzuwenden, damit es keine Salpetersäure zurückhalte, und doch auch nicht reducirt werde; wird daher ein an die Mündung der Retorte gehaltenes glimmender Spahn entzündet, so ist es die höchste Zeit, die Operation abzubrechen, weil schon Sauerstoffgas entweicht. Gewöhnlich wird ein großer Werth darauf gesetzt, dieses Oxyd krystallisirt zu erhalten. Dieser Zweck wird am besten dadurch erreicht, daß man das trockne salpetersaure Quecksilbersalz in einen Tiegel legt, der zwischen vorher zum Glühen gebrachten Kohlen so gestellt wird, daß der geringe Luftzug nur ein schwaches Feuer während des Verbrennens der Kohlen erlaubt. Der Tiegel muß bedeckt werden, wodurch nämlich die rechte Temperatur besser getroffen wird, und die Masse eher davon durchdrungen werden kann. Je langsamer die Erhitzung vor sich geht, um so besser wird das Ansehn des Präparats, und es ist dabei nöthig, daß sich die Hitze an der Oberfläche des Tiegels nicht zu der Stärke erhebt, daß das Oxyd reducirt wird. Doch ist das rothe krystallinische Ansehen noch kein Beweis von der Reinheit des Präparats, welches auch bei der schönsten Krystallisation noch ein wenig Salpetersäure enthalten kann. Eben so wenig beweist die mehr gelbe Farbe des auf gewöhnliche Weise bereiteten Oxyds, daß es unrein sey, indem das Quecksilberoxyd durch Reiben zum feinen Pulver immer diese Farbe erhält.

Die Bildung des Quecksilberoxydes durch das obige Verfahren beruht auf der leichten Zersezbarkeit der Salpetersäure, die sehr leicht einen Theil ihres Sauerstoffgehalts an das metallische Quecksilber abtritt, wodurch dieses oxydirt und in dem unzersezten Theile der Salpetersäure auflöslich gemacht wird. Das Stickstoffoxydgas, welches von der zersezten Salpetersäure entweicht, nimmt während des Entweichens wieder aus der Luft etwas Sauerstoffgas auf, und wird zu salpetriger Säure, welche rothe Dämpfe bildet. Da alles Quecksilber aufgelöst und die Auflösung durch Wärme unterstützt wird, so bildet sich salpetersaures Quecksilberoxyd. Das Quecksilberoxyd enthält noch einmal so viel Sauerstoff als das Oxydul; wenn demnach mit dem Quecksilberoxyd ein gleiches Gewicht regulinisches Quecksilber in Berührung gebracht wird, so wird der in jenem enthaltene Sau-

erstoff gerade hinreichen, alles Quecksilber in den Zustand des Oxyduls zu versetzen, so daß die ganze Masse des Quecksilbersalzes salpetersaures Quecksilberoxydul geworden ist. Wird dieses der Hitze ausgesetzt, so wird die an das Quecksilberoxydul gebundene Salpetersäure zerlegt, Stickstoffoxydgas verflüchtigt, der Sauerstoff aber von dem Quecksilberoxydul aufgenommen, so daß dieses dadurch zu Oxyd wird. Es muß demnach das Erhitzen so lange fortgesetzt werden, bis alle Salpetersäure zerstört ist, andererseits muß aber auch die Hitze nicht zu hoch steigen, damit das Oxyd nicht reducirt werde.

Das rothe Quecksilberoxyd wird in Holland fabrikmäßig bereitet, und kommt als ein rothes, glänzendes, in Schuppen krystallisirtes Pulver vor, von 11,074 spec. Gem. Wenn es in den Apotheken bereitet wird, so erhält man es öfters von einer rothgelben Farbe und in Pulverform. Bei einer höheren Temperatur wird es dunkelroth, beinahe schwarz, beim Erkalten erhält es aber die schöne rothe Farbe wieder. Bei einer einige Grade über den Siedepunkt des Quecksilbers gehenden Hitze wird es in Sauerstoffgas und Metall zerlegt. Durch dieses verschiedene Verhalten gegen den Sauerstoff bei verschiedenen Temperaturgraden scheint das Quecksilber gleichsam den Uebergang von den sogenannten edlen zu den unedlen Metallen zu machen, denn diese bleiben, wenn deren Oxyde etwa dem Quecksilberoxyde beigemischt gewesen seyn sollten, im oxydirten Zustande zurück. Das auf diese Weise erhaltene metallische Quecksilber scheint aber einen Theil des bei der Zerlegung entwickelten Sauerstoffgases in seiner Masse eingeschlossen zu haben; es überzieht sich immer mit einem Häutchen. Wenn geschlämmtes Oxyd unter Wasser der Einwirkung des Sonnenlichts ausgesetzt wird, so nimmt es an der Oberfläche eine schwarze Farbe an (wird Oxydul) und es entwickelt sich Sauerstoffgas. Das rothe Quecksilberoxyd ist geruchlos, anfangs auch geschmacklos, entwickelt aber später einen eigenthümlichen herben metallischen Geschmack. Es ist in Alkohol und Wasser unauflöslich; nach Dono v a n's Versuchen zeigt es sich jedoch etwas in Wasser auflöslich, so daß, wenn man Quecksilberoxyd mit reinem destillirtem Wasser kocht und bloß einen Tropfen schwaches kauftisches Ammoniak zusetzt, eine geringe Trübung von einer unauflöslichen Verbindung des Oxyds mit dem Alkali entsteht. In Salpetersäure, Salzsäure und Essigsäure löst es sich leicht auf. Sein Verhalten zu den Alkalien und Erden ist größtentheils noch unbekannt. Nach Bucholz wird es durch Kochen von Barytwasser aufgelöst. Wird das feingeriebene Oxyd mit Ammoniak digerirt, so verwandelt es sich in eine weiße Salzmasse, die erhitzt Ammoniak entwickelt, und rothes Oxyd zurückläßt; die Ammoniakflüchtigkeit selbst löst nichts davon auf. Mehrere Metalle, wie Antimon, Zinn, Zinn u. s. w. entzünden sich damit beim Erhitzen. Mit Schwefel erhitzt verpufft es heftig; mit Phosphor durch den bloßen Schlag. Viele organische Stoffe, Zucker, Gummi u. s. w. desoxydiren es beim Erhitzen mit Wasser. Wenn das Quecksilberoxyd aus seinen Auflösungen in Säuren durch kauftische Al-

Kalien (nicht Ammoniak) und Erden gefällt, oder bei Versehung der Quecksilberchloridaufösung damit erzeugt wird, so schlägt es sich als ein schweres, citronengelbes Pulver nieder, welches das Hydrat des Quecksilberoxyds ist; das Alkali muß aber im Ueberschusse angewandt werden, weil man sonst ein basisches Salz erhalten kann, seine Farbe wird dann dunkel rothbraun. Wird das Hydrat gelind erhitzt, so verliert es sein Wasser, und das Oxyd bleibt rein zurück. Das rothe Quecksilberoxyd ist eine Verbindung aus 1 At. Quecksilber und 1 At. Sauerstoff, also $Hg = 1365,822$ und besteht hiernach berechnet aus 92,68 Quecksilber und 7,52 Sauerstoff, was mit Sefström's Versuchen genau übereinstimmt. Das Quecksilberoxydul (A. Th. S. 552.) ist eine Verbindung von 2 At. oder 1 Doppelat. Quecksilber mit 1 At. Sauerstoff, also $Hg = 2631,645$, und besteht hiernach berechnet aus 96,2 Quecksilber und 3,8 Sauerstoff. Sefström erhielt ein hiermit genau übereinstimmendes Resultat, so daß 100 Quecksilber im Oxydul 5,98, im Oxyd 7,9 Sauerstoff aufnehmen.

Das rothe Quecksilberoxyd, größtentheils ein Präparat chemischer Fabriken, kann bisweilen verunreinigt und verfälscht vorkommen. Enthält dasselbe noch unzersehtes salpetersaures Salz, so wird es, in einer gläsernen Retorte erhitzt, salpetrige Dämpfe ausgeben; enthält es fremdartige Beimischungen, so wird es sich beim Erhitzen nicht vollkommen verflüchtigen, sondern vor dem Löhrohre einen Rückstand hinterlassen; beimengte Mennige giebt auf der Kohle ein Bleikorn, oder hat man die Verflüchtigung in einem eisernen Löffel vorgenommen, so wird das Bleioxyd als solches zurückbleiben, und mit etwas Pech erhitzt ein Bleikorn geben. Ziegelmehl, Eisenoxyd u. dergl. bleiben gleichfalls bei der Verflüchtigung im Rückstande. Die Mennige kann auch durch Zusatz von Salpetersäure entdeckt werden, welche aus der Mennige braunes Bleisuperoxyd abscheidet, wodurch die Farbe des Oxyds dunkler wird. Man bemerkt solche Beimischungen auch, wenn das Oxyd zum äußerlichen Gebrauche mit Balsiksalbe gemischt vorgeschrieben wird; mit reinem Oxyd nimmt das Gemenge (wegen der Reduction des Oxyds) eine blaugraue Farbe an, mit unreinem behält es seine rothe Farbe. Nach Einigen soll dieses Präparat auch bisweilen, doch gewiß sehr selten, mit Zinnober verfälscht vorkommen: dieses sublimirt, in einem Metortchen der Glühbirne ausgehitzt, als eine violettrothe Masse, die einen rothen Strich giebt.

Das rothe Quecksilberoxyd, von giftiger Wirkung, wird sowohl innerlich in Pillen und Pulvern, als auch äußerlich angewandt. Das aus dem salpetersauren Salze bereitete Oxyd will man wirksamer gefunden haben, als den Mercurius praecipitatus per se, und man hat dieses einem kleinen Hinterhalte von Salpetersäure zuschreiben wollen. Dieser kann jedoch ausgezogen werden, wenn das Oxyd fein pulverisirt, und mit einer verdünnten Lauge von kausischem Kali digerirt wird, wonach man es auswäscht und trocknet.

Hydrargyrum oxydulatum nigrum. Schwarzes Quecksilberoxydul.

(Mercurius solabilis Hahnemanni. Hahnemann's auflöseliches Quecksilber. Nitras ammoniacus cum Oxydo hydrargyroso.)

Mimm: frisch bereitete salpetersaure Quecksilberoxydulauflösung,

destillirtes Wasser, von jedem acht Unzen.

Wenn sie gemischt sind, so tröpfe unter fortwährendem Umrühren hinein

Neuammoniakflüssigkeit eine halbe Unze, die vorher mit

vier Unzen destillirten Wassers

verdünnt worden. Den durch Klarabgießen und Filtriren abgeseonderten Bodensatz wasche mit destillirtem Wasser ab, drücke ihn zwischen Fließpapier, trockne ihn bei gelinder Wärme an einem schattigen Orte, zerreibe und bewahre ihn in verstopften und geschwärzten Gefäßen vorsichtig den Verordnungen gemäß auf.

Es sey von sehr schwarzer Farbe, ohne eingemischte Quecksilberkugeln; beim Glühen völlig flüchtig; in heißer Essigsäure mit Hinterlassung von metallischen Kugeln, in Salpetersäure mit Hinterlassung eines weißen Pulvers, welches Ammoniak und Salpetersäure und nicht mildes salzsaures Quecksilber enthält, auflöselich.

Das Quecksilberoxydul hat in früheren Zeiten unter mehrfacher Gestalt Anwendung gefunden, wozu man auch, jedoch mit Unrecht, die verschiedenen Arten Aethiops rechnete. Das Quecksilber wurde hierzu so lange mit Zucker (Aethiops saccharatus) oder mit Krebssteinen (Aethiops alcalisatus) gerieben, bis in dem grauen Pulver keine Quecksilberkugeln mehr zu sehen waren. Quecksilber und Nimosenschleim geben den Mercurius gummosus. Man nannte dergleichen Operationen das Tödten des Quecksilbers (Extinctio s. mortificatio Hydrargyri). Es war dieses aber keine Oxydulation des Quecksilbers, sondern letzteres wurde nur in so ungenügend kleine Kugeln vertheilt, die durch die Zwischenlagerung der fremden Stoffe von einander gehalten werden, sonst aber nicht verändert worden sind, und nach Entfernung der fremden Theilchen sich wieder zu laufendem Quecksilber vereinigen. Wirkliche Quecksilberoxydulpräparate aber waren: Blat's grauer Quecksilberniederschlag (Mercurius cinereus Blackii) — salpetersaure

Quecksilberoxydauflösung mit kohlensaurem Ammoniak völlig niedergeschlagen —; Saunders's Quecksilberpräcipitat (Mercurius praecipitatus Saunderi) — 1 Lb. Kalomel mit 4 Lb. Aezammoniak einige Stunden lang geschüttelt —; endlich Moscati's Quecksilberniederschlag (Mercurius praecipitatus Moscatti) — Kalomel mit äsender Kalilauge geschüttelt. Alle diese verschiedenen Zubereitungen wurden verdrängt, als Hahnemann im Jahr 1786 die Darstellung eines andern Quecksilberoxyduls lehrte, das er auflösliches Quecksilber nannte. Sein Verfahren bestand in der Darstellung eines salpetersauren Quecksilberoxyduls durch Behandeln des metallischen Quecksilbers mit mäßig starker Salpetersäure unter Abhaltung aller äußern Wärme, Auflösung des durch Krystallisiren erhaltenen Salzes in einer hinreichenden Menge destillirten Wassers, und behutsames Zusetzen von Aezammoniakflüssigkeit, so lange der Niederschlag noch schwarz war. Diese Vorschrift bemühten sich die Chemiker zu verbessern, um weniger Verlust zu erleiden, und eine reichere Ausbeute zu erhalten. Schulze wandte äußere Wärme an, und suchte die Quecksilberauflösung dadurch auf der niedrigeren Oxydationsstufe zu erhalten, daß diese stets mit metallischem Quecksilber in Berührung blieb. Bucholz gab endlich im J. 1810 eine hierauf begründete Vorschrift, die lange Zeit allgemein befolgt worden ist. Diese Vorschrift war folgende: Man setze 2 Unzen reine Salpetersäure von 1,230 spec. Gew. mit $2\frac{1}{2}$ Unzen reinem Quecksilber in Berührung und stelle das Ganze auf mäßig erwärmten Sand, der allmählig etwas mehr erwärmt werden muß. Wird kein Salpetergas mehr entwickelt, hat also die Einwirkung aufgehört, so lasse man alles noch einige Zeit mäßig bis fast ans Sieden erhitzen mit einander bis zu dem Zeitpunkte in Berührung, wo sich das Quecksilber nicht merklich mehr vermindert. Hierauf bringe man das Ganze durch ferneres Erhitzen, am besten zuletzt, in eine porzellanene Schale ausgegossen, unter anhaltendem Umrühren, zur Trockne. Das sich jetzt noch ausscheidende Quecksilber wird gegen 2 Drachmen betragen, wenn während der Arbeit sich kein gelber Salpeterurpeth gebildet hatte, in welchem Falle auch wohl sämtliches Quecksilber verschwunden seyn kann. Man reibe nun das noch vorhandene regulinische Quecksilber mit der halb trocknen Salzmasse mäßig erwärmt in Form eines dicken Breies mit etwas Wasser verfest, etwa eine halbe bis eine Stunde, bis es völlig verschwunden ist. Oder wenn kein regulinisches Quecksilber nach dem Verdunsten der Salzmasse mehr zugegen war, so verfähre man auf dieselbe Weise mit einer halben Unze frisch hinzugesetztem Quecksilber. Nach hinreichendem Reiben setze man das Gemenge mit 12 Unzen destillirten Wassers in Berührung, schüttele aber tüchtig um, und erwärme es fast bis zum Sieden. Wird etwas von der erhaltenen Auflösung durch Neßkali nicht röthlich oder braunroth, sondern rein schwarz niedergeschlagen, so enthält sie kein salpetersaures Quecksilberoxyd mehr, sondern alles ist in salpetersaures Quecksilberoxydul verwandelt. Man tröpfe nun zu der heißen Flüssigkeit zur Bewirkung der Auflösung des noch unauflös-

gelösten Quecksilbersalzes allmählig reine Salpetersäure unter lebhaftem Umschütteln mit der Vorsicht hinzu, daß nicht mehr freie Säure hinzukomme, als eben zur Auflösung der Salzmasse nöthig ist, wozu $\frac{1}{2}$ Unze, höchstens 6 Drachmen, und wenn sich Salpeterterpeth gebildet hatte, 1 Unze Salpetersäure erforderlich seyn werden. Durch ruhiges Stehen und behutsames Abgießen löndert man die Auflösung von dem regulinischen Quecksilber, verdünnt diese mit destillirtem Wasser, und setzt Aesammoniak behutsam hinzu. Es kam bei dieser Vorschrift vorzüglich darauf an, daß bei Anwendung der Wärme entstandene salpetersaure Quecksilberoxyd wieder in Oxydul zu verwandeln, daher mußte das Salz gehörig mit laufendem Quecksilber durchgerieben, auch nachher ein Zusatz von zuviel Säure vermieden werden, wodurch leicht aufs neue wieder Oxyd gebildet werden kann; es war daher vorzuziehen, lieber etwas basisches Oxydulsalz unaufgelöst zurückzulassen.

Auf denselben Principien beruht die von *Pagestecher* (Buchn. *Nievert*, XV. S. 252.) gegebene Vorschrift, wo zugleich die Menge der Aesammoniakflüssigkeit von einem bestimmten specifischen Gewichte angegeben worden, welche zur Fällung einer bestimmten Menge Quecksilber erforderlich ist. Auch *Beissenhirtz* (*Grandes's Archiv* I. S. 291.) suchte das Verhältniß des Fällungsmittels zu bestimmen, um ein stets gleiches Präparat zu erhalten. Denselben Zweck zu erreichen bemühte sich *Stolze*, und theilte (*Berl. Jahrb.* XXV. 1. 1825. S. 49.) folgende Vorschrift als die zweckmäßigste mit: 8 Th. regelmäßig krystallisirtes Quecksilberoxydul übergießt man im fein geriebenen Zustande mit 1 Th. Salpetersäure von 1,250 spec. Gew. und 80 Th. siedenden destillirten Wassers. Waren sämtliche Materialien vollkommen rein, so wird nach einigem Umschütteln bald eine vollkommen klare Auflösung entstehen. Man läßt sie erkalten, und setzt ihr dann 4 Th. Aesammoniakflüssigkeit von 0,96 spec. Gew. zu, die vorher mit 8 Th. Wasser verdünnt worden ist. Der sich erzeugende Niederschlag wird durch ein Filtrum abgeschieden, mehrmals mit reinem Wasser ausgelaugt, vermittelst Fliesspapier von dem anhängenden Wasser möglichst befreit, und vor dem Lichte gut verwahrt, in einem warmen Zimmer getrocknet. Das erhaltene Product ist von sammerschwarzer Farbe; sein Gewicht beträgt 0,60 des angewandten salpetersauren Quecksilberoxyduls, und besitzt alle Eigenschaften des *Hahnemann'schen* Präparats. Aus den abgegossenen Lagen fällt ferner zugesetztes Ammoniak ein Präparat von dunkel schiefergrauer Farbe, das aber zuviel Salpetersäure und Ammoniak enthält, und nicht mit dem ersten Niederschlage vermischt werden darf, sein Gewicht beträgt 0,15 des angewandten krystallisirten salpetersauren Quecksilberoxyduls.

Bei jeder Bereitungsweise dieses Präparats ist es das Haupterforderniß, daß das Quecksilber in der salpetersauren Auflösung sich im Zustande des Oxyduls befinde. Wenn nun gleich nach der von *Bucholz* angegebenen Methode auch ein reines Oxydulsalz erhalten werden kann, so erfordert dieselbe doch schon einen mehr geübten und wissenschaftlich gebildeten Arbeiter; die hierzu von unserer Pharmatoppe bei *Liquor Hydrargyri nitrici oxy-*

colati, gegebene Vorschrift dagegen läßt diesen Zweck sicher erreichen und ist daher jener vorzuziehen. Die freie Säure, enthaltende Auflösung, die man am besten hierzu frisch bereitet, läßt sich ohne Trübung mit der gleichen Menge Wasser vermischen, und giebt eine klare Flüssigkeit, die mit der vorgeschriebenen Menge gleichfalls mit 8 Th. Wasser verdünnter Ammoniakflüssigkeit versetzt wird, wodurch ein schwarzer Niederschlag erzeugt wird. Sollte die angewandte Ammoniakflüssigkeit nicht von der vorschriftsmäßigen Stärke gewesen seyn, so würde etwas mehr von derselben erfordert werden, wovon man sich durch eine kleine abgenommene Probe der Flüssigkeit überzeugt, wenn in derselben durch vorsichtig zugesetztes Ammoniak noch ein völlig schwarzer Niederschlag hervorgebracht wird; bei zu viel zugesetztem Ammoniak nimmt der Niederschlag sogleich eine graue Farbe an. Das Trocknen des Niederschlages geschieht am besten mit Luftschluß äußerer Wärme dadurch, daß man ihm in einer gewöhnlich warmen Stube durch vielfaches Fließ- oder Löschpapier die Feuchtigkeit entzieht.

Die Frage, wie das zu dem salpetersauren Quecksilbersalze zugesetzte Ammoniak wirke, und von welcher chemischen Beschaffenheit der Niederschlag sey, kann wohl noch nicht mit völliger Gewißheit beantwortet werden. Mitscherlich d. J. (Poggendorff's Annalen 1827. 3tes St. S. 113.) erklärt denselben für ein salpetersaures Quecksilberoxydulammoniak, für ein Doppelsalz nach bestimmten Verhältnissen, dessen Bildung auf folgende Weise geschehe: Beim Zusetzen des Ammoniaks zu der Auflösung des salpetersauren Quecksilberoxyduls entzieht ersteres die Salpetersäure dem Quecksilberoxydul und bildet salpetersaures Ammoniak. Ein Theil dieses Ammoniaksalzes nimmt aber im Entstehen die ganze Quantität des ausgeschiedenen Quecksilberoxyduls auf, um salpetersaures Quecksilberoxydulammoniak (d. h. ein Doppelsalz aus salpetersaurem Ammoniak und Quecksilberoxydul) zu bilden. Wird zu viel Ammoniak zugesetzt, so wird das schwarze Pulver graulichweiß; untersucht man die überstehende Flüssigkeit, so findet man Oxyd darin, und bei Erwärmung des Niederschlages oder durch Kochen mit Chlornasserstoffsäure scheidet sich metallisches Quecksilber ab. Das in der Flüssigkeit vorhandene salpetersaure Ammoniak, in welchem salpetersaures Quecksilberoxydulammoniak löslich ist, bewirkt vermöge der großen Verwandtschaft, die es zu diesem Salze hat, eine Zersetzung des Oxydulsalzes in Oxyd und Metall. Ersteres bleibt in der Auflösung, letzteres fällt zu Boden, und mischt sich dem Niederschlage bei. Aus diesem Grunde darf man nie concentrirtes Ammoniak zur Auflösung setzen, weil dann an einem Punkte der Flüssigkeit Ueberschuß an Ammoniak stattfindet, und die oben angeführte Zersetzung an diesem Punkte eintritt. Es darf daher das Ammoniak nur sehr verdünnt und nur unter beständigem Umrühren zu dem Oxydulsalze hinzugesetzt werden, und zwar nur so lange, als die Flüssigkeit noch nicht alkalisch reagirt. Verfährt man demnach mit der gehörigen Vorsicht, so enthält der Niederschlag kein metallisches Quecksilber, sondern nur Queck-

silberoxydul und salpetersaures Ammoniak. Das Verhältniß dieser Bestandtheile ist nach der von Mitscherlich unternommenen Analyse folgendes: Quecksilberoxydul 88,95; Ammoniak 2,46; Salpetersäure 7,52. $S. = 98,73$. Suchen wir dieses Salz, dasselbe als eine chemische Verbindung betrachtend, den stöchiometrischen Verhältnissen anzupassen, so können wir es als zusammengesetzt ansehen aus 1 Atom salpetersaurem Ammoniak und 3 Atomen Quecksilberoxydul und können es demzufolge nach Mitscherlich bezeichnen als $NH_4\overset{+}{N} + 3Hg = 8786,444$ (nämlich $891,510 + 7894,935$). Berechnen wir nach dieser Formel das Verhältniß der Bestandtheile in 100, so erhalten wir Quecksilberoxydul 89,8 und salpetersaures Ammoniak 10,2, dieses letztere bestehend aus 2,46 Ammoniak und 7,74 Salpetersäure. Die Sauerstoffmenge in der Salpetersäure verhält sich zu der Sauerstoffmenge in dem Quecksilberoxydul wie 5:3. Wir finden hiernach die Resultate der stöchiometrischen Rechnung mit den Resultaten der chemischen Analyse so genau übereinstimmend, daß hierdurch die Annahme Mitscherlich's, das Hahnemann'sche Quecksilber sey eine chemische Verbindung nach obiger Angabe, sehr wahrscheinlich wird, und dieselbe ist auch in unsere Pharmakopöe aufgenommen worden, durch die Benennung des Präparats: Nitras ammoniacus cum Oxydo hydrargyroso.

Dieser Annahme entgegen sehen Trommsdorff, Geiger, Buchner, Pagenstecher u. A. dieses Quecksilberpräparat nur als ein Gemenge an von Salpetersäure, Ammoniak, Quecksilberoxydul und metallischem Quecksilber. Pagenstecher (Buchn. Repert. XXVII. S. 1.) folgert aus seinen wiederholt über diesen Niederschlag angestellten Versuchen, daß derselbe ein Gemenge sey von Quecksilberoxydul, von basisch salpetersaurem Quecksilberoxydul, von fein zertheiltem metallischem Quecksilber, und von einem Ammoniakquecksilbernitrat, worin das Quecksilber im Zustande des Oxyds befindlich ist, und daß dieses Nitrat aus dem salpetersauren Quecksilberoxydul jedesmal mit metallischem Quecksilber vermengt niedersalle. Nach Soubeiran (Buchn. Repert. XXV. S. 83 und 221.) ist dieses Präparat ein bloßes Gemenge von Quecksilberoxydul und basisch salpetersaurem Quecksilberoxydulammoniak. Sehr häufig enthält nun zwar wirklich der Niederschlag metallisches Quecksilber, indessen möchte wohl nicht behauptet werden können, daß dieses metallische Quecksilber zu der chemischen Beschaffenheit des Niederschlages gehöre, vielmehr rührt dasselbe wohl von der Schwierigkeit her, genau den Zeitpunkt zu treffen, in welchem man mit dem Zusatze des Aetzammoniaks aufzuhören hat. Wird nämlich nicht Ammoniak genug zugesetzt, so wird fast nur reines Quecksilberoxydul ausgeschieden, dessen Ausscheidung im Anfange ganz rein erfolgt, und das Präparat enthält nicht genug salpetersaures Ammoniak, da das unauslösliche Doppelsalz aus Quecksilberoxydul und salpetersaurem Ammoniak sich nur erst dann bilden kann, wenn das durch das Ammoniak ausgeschiedene Quecksilberoxydul salpetersaures Ammoniak in der Auflösung vorfindet, mit dem es sich während des Niedersinkens verbindet. Wird etwas zuviel Aetzammoniak

zugefetzt, so wird das Quecksilberorydul zerfetzt in ausscheidendes metallisches Quecksilber und in salpetersaures Quecksilberoryd, welches mit dem salpetersauren Ammonial ein auflösliches Doppelsalz bildet, das in der Flüssigkeit aufgelöst bleibt. Bei einem noch größeren Zusatz von Ammonial wird das salpetersaure Quecksilberoryd zerfetzt, und ein weißes Salz, ähnlich dem weißen Quecksilberpräcipitat, ausgeschieden, welches mit dem gleichzeitigen schwarzen Niederschlage aus dem noch unzerfetzten salpetersauren Quecksilberorydul vermischt den grauen Niederschlag bildet. Aus diesem Grunde wird denn auch, wenn die salpetersaure Quecksilberauflösung sowohl Drydul als Dryd enthält, gleich im Anfange ein grauer Niederschlag entstehen müssen. Aus dem hier Angeführten ersehen wir, daß das Hydrargyrum oxydulatum nigrum unserer Pharmacopöe, wenn es auch eine rein schwarze Farbe zeigt, doch schon metallisches Quecksilber, durch einen zu großen Zusatz von Ammonial hineingebracht, enthalten könne, daß dieses aber nicht zu der chemischen Beschaffenheit des Präparats gehört, und daß diese Einmischung vermieden wird, wenn nur gerade so viel Ammonial zu der salpetersauren Quecksilberorydauflösung gemischt wird, als zur Erzeugung des mit schwarzer Farbe niederfallenden Tripelsalzes in den angegebenen Verhältnissen erforderlich ist.

Das Hahnemann'sche Quecksilber ist ein Pulver von sammtschwarzer Farbe, ohne einen Stich ins Graue, und in welchem man, auch durch die Loupe betrachtet, kein metallisches Quecksilber erblicken darf. Es ist geschmacklos und unauflöslich in Wasser. Wird es mit Wasser befeuchtet in der Hand gerieben, so bilden sich Quecksilberfingeln. Erhitzt verflüchtigt es sich vollkommen, wobei es unter Entwicklung von Sauerstoff, Ammonial und Stickstoff zu metallischem Quecksilber reducirt wird. Concentrirte Essigsäure löst es unter Absehen von essigsaurem Quecksilber, bis auf ein Minimum eines weißen Pulvers auf, und deshalb nannte es Hahnemann auflösliches Quecksilber. Mit verdünnter Salpetersäure digerirt hinterläßt es ein weißes Pulver, welches etwa den dritten Theil beträgt, und eine unauflösliche Verbindung von salpetersaurem Ammonial mit Quecksilberoryd zu seyn scheint. In Chlorwasserstoffsäure ist es unauflöslich, wird vielmehr dadurch in Kalomel umgewandelt. Lebhafte Alkalien entwickeln daraus beim Zusammenreiben Ammonial, und concentrirte Schwefelsäure beim Erwärmen Salpetersäure.

Die Prüfung dieses Präparats auf seine Reinheit ergiebt sich aus den eben angegebenen Eigenschaften desselben. Man hat also zuerst darauf zu sehen, daß es völlig schwarz sey und kein Quecksilberfingeln unter der Loupe erkennen lasse, und daß es sich vollkommen verflüchtige. Die Auflösung in concentrirter Essigsäure ist ein Hauptprüfungsmittel; bei einem fehlerhaften Präparate bleibt entweder metallisches Quecksilber oder eine weiße Verbindung zurück. Löst die Essigsäure gar nichts auf, so hat man stark zu vermuthen Ursache, daß es nicht das verlangte Präparat, sondern etwa Schwefelquecksilber sey. Bleibt bei der Auflösung ein schwarzer Rück-

Hydr. oxydul. nigr. purum — phosphor. 459

stand, so war das Präparat wahrscheinlich mit Schwefelquecksilber vermischt, welches sich dadurch zu erkennen giebt, daß es im glühenden Tiegel Schwefeldämpfe und beim Sublimiren Zinnober giebt. Bezeichnend für dieses Präparat sind ferner noch das oben angegebene Verhalten desselben gegen verdünnte Salpetersäure in der Digestionswärme, gegen concentrirte Schwefelsäure und ägende Alkalien.

Das schwarze Quecksilberoxydul wird in Pulver- u. Pillenform verordnet.

*Hydrargyrum oxydulatum nigrum purum. Reines schwarzes oxydulirtes Quecksilber.

(Oxydam hydrargyrosum.)

Nimm: frisch bereitete salpetersäure Quecksilberoxydauflösung soviel als beliebt.

Tröpfe hinein

ägende Kalilauge

eine solche Menge, daß das Kali hinreichend vorwalte. Den Niederschlag sondere durch ein Filtrum ab, wasche ihn gut mit heißem destillirtem Wasser ab, trockne ihn bei gelinder Wärme, und bewahre ihn in gut verschlossenen Gefäßen an einem kalten schattigen Orte auf.

Dieses Präparat ist von dem vorigen wesentlich verschieden, da es das reine Quecksilberoxydul ist, dessen schon bei Hydrargyrum im 1. Th. S. 552. Erwähnung geschehen. Da das Kali eine bei weitem mächtigere Base ist als das Quecksilberoxydul, so entzieht es demselben die Salpetersäure, um mit derselben auflösliches salpetersaures Kali zu bilden, wogegen das in Wasser unauflösliche Quecksilberoxydul zu Boden fällt. Dasselbe ist ein schwarzes Pulver, aus 1 Doppelat. Quecksilber und 1 At. Sauerstoff zusammengesetzt, erhält daher die Zahl $Hg = 2631,645$, und giebt durch Rechnung als Bestandtheile: Quecksilber 96,20, Sauerstoff 3,80. Fourcroy und Lhénard fanden durch die Analyse: Quecksilber 96,16, Sauerstoff 3,84. Da das Oxydul sowohl durch starke Hitze als auch durch das Licht in Quecksilber und in Quecksilberoxyd zersetzt wird, so muß bei dem Trocknen desselben starke Hitze, und beim Aufbewahren das Licht abgehalten werden.

**Hydrargyrum phosphoricum. Phosphorsaures Quecksilber.

(Mercurius phosphoratus.)

Nimm: salpetersäure Quecksilberoxydauflösung soviel als beliebt.

Verdünne mit

vier Theilen destillirten Wassers,
und setze hinzu

phosphorsaures Natron,
in acht Theilen destillirten Wassers gelöst und mit ei-
nigen Tropfen reiner Salpetersäure angesäuert, so lange als
dadurch ein Niederschlag hervorgebracht wird. Das weiße Prä-
cipitat trenne von der Flüssigkeit durch ein Filtrum, wasche
mit destillirtem Wasser aus, trockne es zwischen Fiechpapier
und gegen das Licht geschützt, an einem mäßig warmen Orte,
und bewahre es in einem gut verstopften Glase an einem schat-
tigen Orte auf.

Es sey ein schweres weißes Pulver, fast geschmacklos und in
Wasser unauflöslich.

Durch Marggraf 1761, Bergman 1773, Wenzel 1777 und
mehrere Andere kannte man schon lange ein phosphorsaures Quecksilber,
als Schäfer 1790 ein neues Verfahren beschrieb, ein in Wasser auf-
lösliches phosphorsaures Quecksilber zu gewinnen. Götting zeigte
aber 1794, daß sich auf die von Schäfer beschriebene Weise kein neu-
trales auflösliches phosphorsaures Quecksilber bereiten lasse, und daß die
Mischung nur wenig phosphorsaures Quecksilber, dagegen sehr viel freie
Phosphorsäure enthalte. Götting schrieb daher, wie schon 1795 Ha-
gen angegeben hatte, vor, dieses Salz durch Vermischung der Auflösun-
gen von salpetersaurem Quecksilber mit phosphorsaurem Natron als Nie-
derschlag zu gewinnen. Auch Trommsdorff gab 1794 dasselbe Ver-
fahren als das zweckmäßigste an, so daß es allgemein als richtig anerkannt
und in die Dispensatorien aufgenommen wurde. Die Auflösung des
Quecksilbers in Salpetersäure, aus welcher durch phosphorsaures Natron
das phosphorsaure Quecksilber niederschlagen wurde, enthielt aber in
der Regel salpetersaures Quecksilberoxydul und Oxyd und zwar in abwech-
selnden Verhältnissen, und da sowohl das phosphorsaure Quecksilberoxydul
als das Oxyd in Wasser unauflösliche Verbindungen sind, so war das
phosphorsaure Quecksilber in den meisten Fällen ein ungleiches Gemenge der
beiden Oxyde, daher es sich auch in seinen Wirkungen veränderlich zeigte,
und allmählig fast ganz aus dem medicinischen Gebrauche verschwunden ist.

Die reine Phosphorsäure greift weder im concentrirten noch im ver-
dünnten Zustande das metallische Quecksilber an; sie verbindet sich inessen
sowohl mit dem Oxydul als mit dem Oxyd, und stellt damit das phosphor-
saure Quecksilberoxydul und das phosphorsaure Quecksilberoxyd dar. Leich-
ter erhalten wir aber diese Salze durch doppelte Wahlverwandtschaft, wenn
die salpetersaure Quecksilberauflösung mit phosphorsaurem Natron vermischt

wird. Damit nun ein stets gleiches Präparat erhalten werde, wendet man am besten den Liquor hydrargyri nitrici oxydulati unserer Pharmakopöe an, aus welchem ein reines phosphorsaures Quecksilberoxydul erhalten werden wird. Kommt nämlich die Auflösung des salpetersauren Quecksilberoxyduls mit der Auflösung des phosphorsauren Natrons in Berührung, so entstehen durch Austauschverbindungen salpetersaures Natron, welches in der Flüssigkeit aufgelöst bleibt, und phosphorsaures Quecksilberoxydul, welches zu Boden fällt. Die über dem Niederschlage stehende Salzlauge darf aber wegen eines Rückhaltes an letzterem Salze nicht benutzt werden, sondern muß weggegossen werden, an einen Ort, wo sie weder für Menschen noch Thiere schädlich werden kann.

Das phosphorsaure Quecksilberoxyd ist ein schweres weißes Pulver, das unter dem Vergrößerungsglase aus lauter kleinen Spießchen zu bestehen scheint. In kaltem Wasser ist es ganz unauslöslich, selbst heißes Wasser scheint sehr wenig davon aufzunehmen; auch in überschüssiger Phosphorsäure ist es unauslöslich. In der Hitze wird es zersetzt, und die Phosphorsäure bleibt mit einem sehr geringen Quecksilbergehalte zurück. Nach einer Analyse von Trommsdorff (N. J. XVII. 1. S. 265) besteht es aus 85,9 Quecksilberoxydul und 14,4 Phosphorsäure; es ist demnach zusammengesetzt aus 2 At. Quecksilberoxydul (= 2631,645 . 2) und 1 At. Phosphorsäure (= 892,310); erhält also die Formel $\text{Hg}^2\text{P} = 6155,600$, und giebt durch Rechnung 85,50 Quecksilberoxydul und 14,50 Phosphorsäure.

Wenn dieses Salz rein ist, so darf es durch kochendes Wasser nicht gelb werden, sonst enthält es schwefelsaures Quecksilber. Auf glühenden Kohlen muß es sich vollständig verflüchtigen, ohne einen Rückstand zu hinterlassen, und mit ätzender Kalilauge zusammengerieben muß es schwarz werden; zeigt es mehr oder weniger eine gelbe Farbe, so enthält es Quecksilberoxyd. Es wird in Pulverform gegeben, ist aber nur noch sehr selten im Gebrauche.

Sollte das phosphorsaure Quecksilberoxyd, Hydrargyrum phosphoricum oxydatum, verlangt werden, so ist es auf dieselbe Weise zu bereiten, nur muß das Quecksilber in der salpetersauren Auflösung sich im vollkommen oxydirten Zustande befinden, und dazu gelangt man am sichersten, wenn man das rothe Quecksilberoxyd in Salpetersäure auflöst, und diese Auflösung mit phosphorsaurem Natron niederschlägt. Das Präcipitat ist dem vorigen Salze in seinen äußern Eigenschaften sehr ähnlich; es ist ebenfalls in Wasser unauslöslich, in einem Ueberschusse von Phosphorsäure aber auflöslich. Mit ätzender Lauge zusammengerieben giebt es einen gelben Niederschlag. Nach einer Analyse von Trommsdorff (a. a. O.) besteht es aus 75,20 Quecksilberoxyd und 24,78 Phosphorsäure; es ist demnach zusammengesetzt aus 2 At. Quecksilberoxyd (= 1365,822 . 2) und 1 At. Phosphorsäure (= 892,310), erhält also die Formel $\text{Hg}^2\text{P} = 3623,954$, und giebt durch Rechnung 75,38 Quecksilberoxyd und 24,62 Phosphorsäure.

Hydrargyrum stibiato-sulphuratum. Geschwefelt
Spießglanzquecksilber.

(Aethiops antimonalis. Spießglanzmoör.)

Nimm: fein geglättetes schwarzes Schwefelspießglanz
zwei Unzen,
gereinigtes Quecksilber,
gereinigten Schwefel, von jedem eine Unze.Sie werden gemengt, und mit Wasser angefeuchtet in mäßiger
Wärme gerieben, bis das Quecksilber dem bewaffneten Auge
völlig verschwunden seyn wird.

Dieses Präparat wurde zuerst im J. 1750 von Huxham in den
Arzneischaz eingeführt und nach ihm *Aethiops antimonalis Huxhami*
genannt. Die von ihm angegebenen Verhältnisse waren 4 Th. Quecksil-
ber, 5 Th. Schwefelspießglanz und 2 Th. sublimirter Schwefel. In der
Folge sind diese Verhältnisse oft abgeändert worden. Einige, denen das
Reiben zu langwierig war, vereinigten sogar das Schwefelspießglanz und
das Quecksilber durch Schmelzen, und rieben dann die Masse fein. In
der preussischen Pharmacopöe von 1799 waren 2 Th. Schwefelspießglanz
und 1 Th. Quecksilber als Verhältniß vorgeschrieben, die durchs Rei-
ben vereinigt werden sollten. Lichtenberg zeigte 1804, daß die Ver-
einigung zwischen Quecksilber und Schwefelspießglanz sehr beschleunigt
werden könne, wenn man die Mischung etwas erwärme.

Aus diesem Grunde hat denn auch unsere Pharmacopöe die An-
wendung mäßiger Wärme vorgeschrieben. Man erwärmt daher den
Mörser, in welchem die mit etwas destillirtem Wasser angefeuchtete Mi-
schung enthalten ist, gelind im Sandbade, und reibt das Gemenge so
lange, bis selbst durch die Loupe keine Quecksilbertügelchen mehr zu ent-
decken sind. Das Präparat stellt dann ein schwarzes, geruch- und ge-
schmackloses, in Wasser unauflösliches Pulver dar. Ob dasselbe eine che-
mische Verbindung, oder nur ein Gemenge von Schwefelantimon mit
Schwefelquecksilber sey, muß erst durch weitere Untersuchungen ausgemacht
werden; wahrscheinlich ist es nur eine innige mechanische Vereinigung,
und man hat daher nur genau das angegebene Verhältniß der Bestand-
theile zu befolgen, und das Reiben lange genug fortzusetzen.

Es muß dieses Präparat weder Quecksilbertügelchen erkennen lassen,
noch glänzende Theilchen des Schwefelspießglanzes, wenn dieses nämlich
nicht fein gepulvert und präparirt angewendet wurde, in welchem Falle
sich auch die einzelnen Theilchen zwischen den Fingern fühlen lassen.
Beim Auflösen in Salpetersäure erhält man eine Flüssigkeit, die durch
Wasser gefällt wird. Beim Erhitzen giebt es, mit Hinterlassung von
Schwefelantimon, Zinnober aus.

Hydrargyrum sulphuratum nigrum. Schwarzes Schwefelquecksilber.

(Aethiops mineralis. Mineralischer Mohr.)

Nimm: gereinigtes Quecksilber,
gereinigten Schwefel, gleiche Theile.

Gemischt und mit Wasser befeuchtet werden sie bei mäßiger Wärme gerieben, bis das Quecksilber dem bewaffneten Auge völlig verschwunden seyn wird.

Das schwarze Schwefelquecksilber soll nach des Jesuiten Martini Zeugniß schon lange vor der Ankunft der Europäer in China im 15. Jahrhundert von den Chinesen gekannt gewesen seyn. Daß es schon sehr früh bekannt gewesen seyn müsse, erheller auch daraus, daß es zu der Bereitung des Zinnoberß angewendet wird, welchen auch schon die Araber sehr früh zu bereiten verstanden, wie dieses Geber und Avicenna im 8ten und 11ten Jahrhundert anführen. Aber erst im Anfange des 17ten Jahrhunderts soll der englische Leibarzt Turquet de Mayerne es in seinen Schriften als Arzneimittel angeführt, und es durch Untereinanderreiben des erwärmten Quecksilbers mit geschmolzenem Schwefel zu bereiten gelehrt haben. 1689 gab Harris die Vorschrift zur Bereitung des Schwefelquecksilbers, nach welcher gleiche Theile Schwefel und Quecksilber durchs Reiben vereinigt werden sollten. Zwar giengen einige Chemiker von dieser Vorschrift, die fast allgemein angenommen wurde, ab, und vereinigten beide Substanzen wieder durchs Schmelzen; indessen sprachen sich mehrere Aerzte gegen dieses Verfahren aus, weil dadurch ein anderes Präparat erhalten würde, so daß auch in der frühern Ausgabe der Pharmacopöe die Vereinigung des Quecksilbers mit dem Schwefel durchs Zusammenreiben angeordnet wurde. Auch hier zeigte Lichtenberg, daß Anwendung einer gelinden Wärme die Arbeit sehr abkürze.

Es werden demnach gleiche Theile reines Quecksilber und Schwefel in einem Serpentinmörser gemengt, das Gemenge mit destillirtem Wasser befeuchtet, und der Mörser in ein Sandbad gebracht, in welchem die Hitze niemals so hoch steigen muß, daß der Schwefel sich zu erweichen anfänge; sollte dieses ja eintreten, so muß der Mörser sogleich aus dem Sandbade herausgenommen, und bis zum Abfühlen der Masse gerieben werden. Das Reiben wird wie bei dem vorigen Präparate so lange fortgesetzt, bis keine Quecksilberfögelchen mehr zu entdecken sind. Um das Zusammenreiben noch mehr abzukürzen, hatte Lichteim empfohlen, zu dem Quecksilber, ehe der Schwefel zuge mischt wird, $\frac{1}{2}$ bis $\frac{1}{3}$ Schwefelkali zuzusetzen; hierdurch wird das Quecksilber schneller geködet und zur Verbindung mit dem nachher zuzusetzenden Schwefel vorbereitet, so daß das mit Wasser befeuchtete Gemenge durch Reiben in kurzer Zeit einen schönen Aethiops bildet, der ausgewa-

schen und getrocknet werden muß. Um dieses Auswaschen und Austrocknen des Präparats zu vermeiden, hat Geiger sehr zweckmäßig statt des Schwefelcalciums hydrothionsaures Ammonial vorgeschlagen, wobei vorzüglich im Anfange tüchtig und anhaltend gerieben werden muß (das hydrothionsaure Ammonial bereitet man sich dadurch, daß man Schwefelwasserstoffgas in starken Salmiakgeist bis zur Sättigung streichen läßt). Jedoch möchte hierdurch vielleicht eine innigere Verbindung zwischen Quecksilber und Schwefel bewirkt, und dadurch die Wirksamkeit des Präparates beeinträchtigt werden, die auf einer höchst feinen mechanischen Zerkleinerung des Quecksilbers zu beruhen scheint, da bekanntlich der Zinnober (die chemische Verbindung zwischen Quecksilber und Schwefel) unwirksam ist.

Dieses Präparat ist ein völlig gleichförmiges schwarzes Pulver, das in Wasser unauflöslich ist. Erhitzt ändert es sich unter Ausgabe von Schwefel in Zinnober um. In Salpetersäure löst es sich unter Ausscheidung von Schwefel auf, von Chlorwasserstoffsäure wird es nicht angegriffen. Es ist wohl nur als ein sehr inniges Gemenge von Quecksilber und Schwefel anzusehen, das sich wahrscheinlich einer chemischen Verbindung um so mehr nähert, je höher die Wärme beim Zusammenreiben gesteigert wurde. Hiernach müssen wir ein durch Zusammenschmelzen bereitetes Präparat von dem durch bloßes Zusammenreiben bereiteten wirklich verschieden halten, wenn auch beim Zusammenschmelzen das Ausbrechen in Flamme (in Folge der bei der chemischen Verbindung stattfindenden Ausgleichung der entgegengesetzten elektrischen Kräfte) vermieden wurde, so daß in diesem Falle das Präparat mehr ein Gemenge in ungleichen Verhältnissen von einer chemischen Verbindung und einer mechanischen Mischung seyn möchte. Da nun die Aerzte an dem chemisch verbundenen Schwefelquecksilber eine geringere Wirksamkeit bemerkt haben wollen, so muß auch selbst beim Zusammenreiben ein sehr hoher Hitzeegrad vermieden werden. (Vergl. 1. Th. S. 343.)

Wenn das Präparat die gehörige Güte hat, so muß es auch unter der Loupe keine Quecksilberkugeln erkennen lassen, sich in der Hitze vollständig verflüchtigen, und die oben angegebenen Eigenschaften zeigen.

* Infusum Sennae compositum. Zusammengesetzter Sennaufguß.

(Loco Aquae laxativae Viennensis. Statt des Wiener Laxirränkchens.)

Nimm: Sennesblätter eine halbe Unze.

Gieße auf

heißes gemeines Wasser vier Unzen.

Macerire eine halbe Stunde hindurch. In der ausgepreßten Colatur löse auf

natronhaltigen Weinstein eine halbe Unze,