

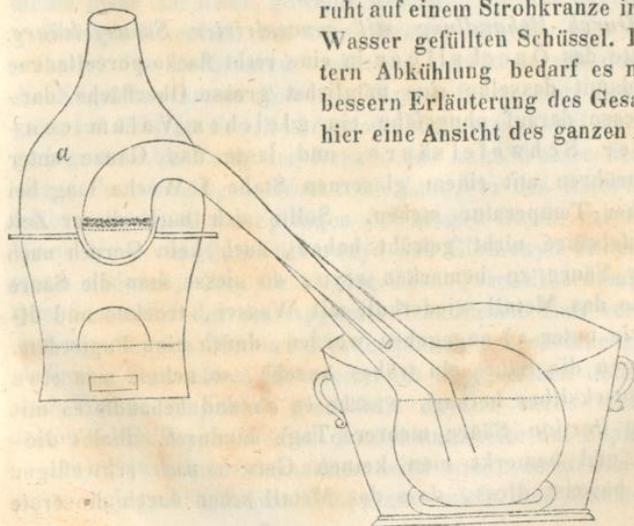
Hydrargyrum purum.

(Mercurius vivus depuratus. Gereinigtes Quecksilber.)

Formel: Hg.

Reinigung. Unter den in Vorschlag gebrachten Reinigungsmethoden des Quecksilbers bleibt die Destillation noch immer die kürzeste und beste. Hat die Reinigung indessen keine Eile, so kann man sich fast in allen Fällen auch mit Vortheil der conc. Schwefelsäure bedienen.

a) *Durch Destillation.* In eine kleine untubulirte Retorte von starkem Glase, welche nur zur Hälfte von den darin zu behandelnden Materialien angefüllt werden darf, gebe man 12 Theile käufliches Quecksilber, schütte darauf 1 Theil reine Eisenfeilspähne, lege die Retorte in eine tiefe eiserne, gut anschliessende Schaale, fülle den etwaigen Zwischenraum zwischen Retorte und Schaale mit Sand aus, und stelle die Schaale auf einen eisernen, einige Zoll hoch über dem Roste eines gut ziehenden Ofens befindlichen Ring. Den möglichst stark nach unten geneigten Hals verlängere man um 6—8 Zoll durch einen Cylinder von Schreibpapier, welcher jedoch nicht überall luftdicht an dem Ende des Retortenhalses anschliessen darf, sondern wenigstens an einer Stelle (zur Seite) einen kleinen leeren Raum zwischen Glas und Papier darbieten muss. Nun lege man einen bis fast an den Hals mit Wasser gefüllten Kolben von starkem Glase ohne Lutum dergestalt vor, dass der Papier-Cylinder etwa zur Hälfte unter das Wasser taucht; der Kolben selbst ruht auf einem Strohkranze in einer mit Wasser gefüllten Schüssel. Einer weitem Abkühlung bedarf es nicht. Zur bessern Erläuterung des Gesagten folgt hier eine Ansicht des ganzen Apparates.



Nachdem alles soweit vorgerichtet ist, gebe man im Anfange gelindes Kohlenfeuer, verstärke dasselbe nach und nach, und vermehre den Zug und die Hitze noch durch Aufsetzen einer Kuppel von Thon oder Eisenblech (a) auf den Ofen. Das Quecksilber kommt bald ins Kochen und verflüchtigt sich unter gelindem Wallen; die Dämpfe verdichten sich in dem obern Theile des Retortenhalses zu Kügelchen, welche herunter rollen und sich unter dem Wasser der Vorlage ansammeln. Wenn in dem Retortenhalse keine Kügelchen mehr erscheinen, lässt man das Feuer ausgehen. Nach dem Erkalten giesse man das Wasser von dem Quecksilber ab, nehme die auf letzterm gewöhnlich befindliche dünne Haut von Eisenoxyd und Quecksilberoxyd durch Schütteln mit etwas Salzsäure hinweg, wasche mehrere Male mit reinem Wasser, verflüchte das anhängende Wasser durch gelindes Erwärmen, lasse endlich das Quecksilber, zur Entfernung anhängender Papierfasern und anderer Schmutztheile, durch eine spitze Düte von Schreibpapier, welche unten in ein feines Loch von der Dicke einer Stecknadel ausgeht, laufen, und bewahre es in einem verschlossenen Gefässe auf.

Der sichern und leichtern Destillation wegen nehme man nie mehr als 3 Pfunde Quecksilber auf einmal in die Retorte. Sollen grössere Quantitäten auf diese Weise gereinigt werden, so giesse man die zweite Portion Metall auf das von der ersten Destillation rückständige Eisen, und verfare wie zuvor. Ebenso die dritte u. s. w. Portion.

b) *Durch Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure.*
Man schütte das Quecksilber in eine recht flache porcellanene Schaale, damit dasselbe eine möglichst grosse Oberfläche darbietet, giesse darauf ohngefähr ein gleiches Volum concentrirter Schwefelsäure, und lasse das Ganze unter öfterm Umrühren mit einem gläsernen Stabe 1 Woche lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Sollte sich nach dieser Zeit die Schwefelsäure nicht getrübt haben, auch kein Geruch nach schwefliger Säure zu bemerken seyn, so giesse man die Säure ab, wasche das Metall wiederholt mit Wasser, trockne und filtrire es, wie unter a) angegeben worden, durch eine Papierdüte. Zeigt dagegen die Säure ein trübes Ansehn, so nehme man etwa ein Loth Quecksilber heraus, wasche es ab und behandle es mit einer neuen Portion Säure mehrere Tage hindurch. Bleibt dieselbe klar und bemerkt man keinen Geruch nach schwefliger Säure, so beweist diess, dass das Metall schon durch die erste

Operation völlig gereinigt worden war; es wird dann gewaschen u. s. w. Wenn aber in der Probe noch eine Einwirkung der Säure auf das Metall wahrzunehmen ist, so lasse man das übrige Metall abermals 1 Woche lang mit der darüberstehenden Säure in Berührung, nehme dann eine zweite Probe heraus, und verfare wie das erste Mal. —

Es giebt noch 2 andere Reinigungsmethoden des Quecksilbers, die ich aber nicht empfehlen kann. Die erste derselben, Schütteln mit einer Auflösung von Quecksilberchlorid, beruht auf theoretischen Voraussetzungen, denen die Praxis nicht entspricht. Das Quecksilberchlorid soll nemlich sein Chlor an die fremden Metalle abgeben und sie dadurch auflöslich machen, während es selbst zu Metall würde. Allein diess ist nicht der Fall, sondern das Quecksilberchlorid nimmt Quecksilber auf, bildet Calomel, und nach längerem Schütteln ist alles Quecksilber in ein graues Pulver verwandelt. — Die zweite Methode, Schütteln mit verdünnter Salpetersäure oder salpetersaurem Quecksilberoxyd, erwies sich in so fern unvollkommen, weil die fremden Metalle nur dann gänzlich entfernt werden können, wenn auch ein Theil des Quecksilbers selbst aufgelöst bleibt, d. h. wenn man einen bedeutenden Ueberschuss des Reinigungsmittels anwendet.

Vorgang a). Bei der Destillation des Quecksilbers bleiben alle fremden Metalle im Rückstande. Wegen des grossen Drucks, welchen das Quecksilber auf die Wände des Glases ausübt, muss dieses nicht zu dünn gewählt werden. Die auf das Quecksilber geschüttete Eisenfeile hat zum Zweck, das Spritzen des erstern während des Kochens zu verhüten. Der Papiercylinder, welcher die Kügelchen unmittelbar ins Wasser führt, darf desshalb nicht ganz luftdicht an den Retortenhals schliessen, weil sonst bei der geringsten Abkühlung der Retorte das kalte Wasser der Vorlage, wegen des einseitigen Drucks der Luft, in den Retortenhals getrieben wird und ein Springen des heissen Glases verursacht. Die dünne Haut von Quecksilberoxyd und Eisenoxyd bildet sich, ersteres dadurch, dass ein kleiner Theil Quecksilberdampf sich mit dem Sauerstoff der im Apparate befindlichen Luft verbindet und den sogenannten Mercurius praecipitatus per se erzeugt, letzteres dadurch, dass etwas Eisenfeile mit übergerissen und, von Luft und Wasser umgeben, gleichfalls oxydirt wird. Bei dem Filtriren durch Papier bleiben die Schmutztheile am Papiere hängen.

b) Das reine Quecksilber wird von concentrirter Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur nicht im Mindesten ange-

griffen, alle Metalle hingegen, welche zur Verfälschung desselben dienen, als Blei, Zinn, Zink, Antimon, werden oxydirt und in schwefelsaure Salze verwandelt, und ertheilen der überschüssigen Säure ein trübes Ansehn. Die Oxydation dieser Metalle geschieht auf Kosten eines Theils Schwefelsäure, welche dadurch zu schwefeliger Säure reducirt wird und als solche entweicht. Vom Blei sollte man auf den ersten Blick eine derartige Veränderung nicht erwarten, weil es, allein mit conc. Schwefelsäure übergossen, nicht angegriffen wird; indessen kommen hier zwei der Oxydation dieses Metalls günstige Umstände in Betracht. Erstens befindet sich das mit Quecksilber amalgamirte Blei in einem hohen Grade von Vertheilung, und zweitens wird der elektrische Gegensatz zwischen dem Blei und der Schwefelsäure durch die Gegenwart des Quecksilbers gesteigert, mithin ihre Fähigkeit sich zu verbinden vermehrt. — Metalle, wie Cadmium, Wismuth, welche auf dieselbe Weise aus dem Quecksilber entfernt werden könnten, hat man, wegen ihres hohen Preises, nicht Grund, im käuflichen Quecksilber zu vermuthen. Noch andere, mit dem Quecksilber amalgamirbare Metalle, als Silber, Gold, Platin, lassen sich durch Behandlung mit kalter Schwefelsäure nicht ausziehen, sondern werden am besten durch Destillation getrennt.

Prüfung. Das reine Quecksilber ist fast silberweiss mit einem Stich ins Graue, von starkem Glanze, leicht flüssig, geruch- und geschmacklos, und besitzt ein spec. Gewicht von 13,5. Es ist flüchtig; schon bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet es in ganz geringer Menge, bei 360° C. aber kommt es ins Kochen, und destillirt über, ohne einen Rückstand zu hinterlassen. Von der Salpetersäure wird es schon bei gewöhnlicher Temperatur, von der Schwefelsäure erst in der Hitze und wenn die Säure concentrirt ist, aufgelöst, von der Salzsäure aber weder aufgelöst noch angegriffen. In verschlossenen Gefäßen aufbewahrt, erleidet es keine Veränderung, auch nicht in reiner Luft; steht es aber längere Zeit in einer Schwefelwasserstoffdünste haltigen Atmosphäre, so überzieht es sich mit einem grauen oder schwarzen Häutchen, welches Schwefelquecksilber ist. An dem reinen Spiegelglanze und der Leichtflüssigkeit ohne einen Schweiß zu hinterlassen, erkennt man schon einigemassen die Reinheit des Quecksilbers, bestimmter aber durch Erhitzen einer kleinen Portion in einer Retorte, welche zuletzt bis zum Glühen gebracht wird. Bleibt ein Rückstand, so zerschlage man die Retorte, damit man denselben frei von Quecksilber (welches zum Theil als Kügelchen in dem Halse der Retorte sitzt) bekommt, und dige-

rire einen Theil davon mit Salzsäure. Die salzsaure Lösung wird von dem etwa nicht Gelösten abgossen und mit Goldchlorid versetzt; entsteht dadurch eine graue bis purpurfarbige Trübung, so ist Zinn zugegen (s. Acid. muriat.). Den andern Theil des Rückstandes behandle man mit Salpetersäure in der Wärme; bildet sich dadurch ein weisser Niederschlag, so kann derselbe aus Zinnoxid oder Antimonoxyd oder aus beiden bestehen, denn Zinn und Antimon werden wohl von der Salpetersäure oxydirt aber nicht gelöst. Hat man in der Probe mit Salzsäure kein Zinn gefunden, so besteht der Niederschlag nur aus Antimonoxyd; im entgegengesetzten Falle erhitzt man, um letzteres nachzuweisen, den ausgewaschenen und getrockneten Niederschlag auf Kohle vor dem Löthrohre in der äussern Flamme. Das Antimonoxyd verflüchtigt sich in weissen Dämpfen und schlägt sich zum Theil auf den kältern Umgebungen des Glühraums der Kohle weiss nieder, während das Zinnoxid unverändert bleibt. Giebt die salpetersäure Auflösung mit schwefelsaurem Natron einen weissen Niederschlag, so beweist diess die Gegenwart des Bleies, und wird die von dem schwefelsauren Blei abfiltrirte und zur Entfernung der letzten Spuren Blei mit Schwefelwasserstoff behandelte Flüssigkeit, nach dem Uebersättigen mit Ammoniak, durch Schwefelammonium weiss präcipitirt, so ist Zink vorhanden. Eisen und Kupfer, welche jedoch nur spurweise in dem Quecksilber zugegen seyn können, weil sie sich nicht direkt damit amalgamiren, erkennt man in der salpetersauren Lösung, ersteres durch Schwefelecyankalium an der rothen (s. Ferr. chlorat.), letzteres durch überschüssiges Ammoniak an der bläulichen Färbung.

Hydrargyrum bromatum.

(Quecksilberbromür.)

Formel: Hg_2Br .

Bereitung. 8 Th. trocknes salpetersaures Quecksilberoxydul (s. Hydrarg. oxydul. nitr.) reibe man in einem porcellanen Mörser mit 16 Th. reinem Wasser und 1 Th. Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. an, setze nach und nach noch 60 Th. Wasser hinzu, erwärme das Ganze in einem Glaskolben bei gelinder Wärme bis zur vollständigen Auflösung, fil-

trire wenn es nöthig ist, verdünne die Solution mit ihrem achtfachen Gewichte Wasser, und füge derselben so lange eine Auflösung von Bromkalium hinzu, als ein Niederschlag entsteht. Fast 4 Theile Bromkalium werden dazu nöthig seyn. Den Niederschlag sammle man an einem dunkeln Orte auf einem Filter, wasche ihn vollständig aus (bis das Waschwasser nicht mehr sauer reagirt und eine Probe desselben ohne Rückstand verdampft), trockne und bewahre ihn in einem vor dem Lichte geschützten Glase auf. Er wird beinahe 8 Theile wiegen.

Ist man im Besitze von Quecksilberbromid, so lässt sich auch das Bromür *auf trockenem Wege* bereiten. Man verfährt dabei ganz so wie bei der Darstellung des Calomels (s. Hydrarg. chloratum), nur dass man auf 4 Th. Quecksilberbromid, statt 3 Theilen, $2\frac{1}{4}$ Th. metallisches Quecksilber nimmt.

Vorgang. Um das salpetersaure Quecksilberoxydul in einer grössern Menge Wasser vollständig aufzulösen, bedarf es noch eines besondern Zusatzes von etwas freier Salpetersäure, widrigenfalls es zum Theil zersetzt werden würde (s. Hydrarg. oxydul. nitr.). Bromkalium schlägt aus dieser Auflösung Quecksilberbromür nieder, während das Kalium den Sauerstoff des Quecksilberoxyduls aufnimmt, und als Kali an die Salpetersäure tritt; der dadurch gebildete Salpeter bleibt in der überstehenden Flüssigkeit.

1 M.-G. $\text{Hg}_2\text{O} + \text{NO}_3 + 2 \text{HO}$ und 1 M.-G. KBr bilden:
1 M.-G. Hg_2Br , 1 M.-G. $\text{KO} + \text{NO}_3$ und 2 M.-G. HO .

3533 Th. des Quecksilberoxydulsalzes bedürfen mithin 1468 Th. Bromkalium. Das Sammeln, Trocknen und Aufbewahren des Niederschlags muss desshalb an einem dunkeln Orte geschehen, weil derselbe, sowie alle übrigen Quecksilberpräparate, am Lichte theilweise reducirt und grau wird.

Prüfung. Sowohl das sublimirte als auch das präcipitirte Quecksilberbromür gleicht der analogen Verbindung mit Chlor, dem Calomel, so sehr, dass alles, was von letzterm gesagt worden ist, auch auf jenes Anwendung findet. Das Bromür lässt sich aber von dem Chlorür durch das Verhalten gegen chromsaures Kali und Schwefelsäure leicht unterscheiden. Destillirt man nemlich das Brommetall mit der Hälfte seines Gewichts chromsaurem Kali und etwas mehr als seinem gleichen Gewichte concentrirter Schwefelsäure, so entweicht ein braunrothes Gas, welches reines Brom ist und durch Schütteln mit Aetzkalilauge

farblos wird. In der Retorte bleibt schwefelsaures Quecksilberoxyd, schwefelsaures Chromoxyd und saures schwefelsaures Kali. 3 M.-G. Hg_2Br , 4 M.-G. $\text{KO} + \text{CrO}_3$ u. 20 M.-G. $\text{SO}_3 + \text{HO}$ bilden:

6 M.-G. $\text{HgO} + \text{SO}_3$, 2 M.-G. $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 3 \text{SO}_3$,
4 M.-G. $(\text{KO} + \text{SO}_3) + (\text{HO} + \text{SO}_3)$, 16 M.-G. HO
und 3 M.-G. Br .

Beim Schütteln des Destillats mit Kalilauge entstehen bromsaures Kali und Bromkalium.

6 M.-G. KO und 6 M.-G. Br bilden:

1 M.-G. $\text{KO} + \text{BrO}_3$ und 5 M.-G. KBr .

Bei Anwendung des Chlormetalls hingegen entweicht kein reines Chlor, sondern chromsaures Chromchlorid $= 2 \text{CrO}_3 + \text{CrCl}_3$, welches durch Schütteln mit Aetzkalilauge eine gelbe Farbe behält.

3 M.-G. Hg_2Cl , 5 M.-G. $\text{KO} + \text{CrO}_3$ u. 19 M.-G. $\text{SO}_3 + \text{HO}$ bilden:

6 M.-G. $\text{HgO} + \text{SO}_3$, 1 M.-G. $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 3 \text{SO}_3$,
5 M.-G. $(\text{KO} + \text{SO}_3) + (\text{HO} + \text{SO}_3)$, 14 M.-G. HO
und 1 M.-G. $2 \text{CrO}_3 + \text{CrCl}_3$.

Aetzlauge verwandelt letztere Verbindung in Chlorkalium und in gelbes chromsaures Kali.

1 M.-G. $2 \text{CrO}_3 + \text{CrCl}_3$ und 6 M.-G. KO bilden:

3 M.-G. KCl und 3 M.-G. $\text{KO} + \text{CrO}_3$.

Vorstehendes Verhalten giebt das beste Mittel an die Hand, im Quecksilberbromür eine Beimischung von Chlor für zu erkennen.

Hydrargyrum bibromatum.

(Quecksilberbromid.)

Formel: Hg Br .

Bereitung. a) *Mittelst Brom.* In eine porcellanene Reibschale gebe man 1 Theil Quecksilber, 2 Theile Wasser und unter beständigem Reiben nach und nach in kleinen Portionen 1 Theil Brom, reibe hierauf noch einige Zeit lang durcheinander, bringe das Ganze in einen Glaskolben, erhitze nach Zusatz von 40 Theilen Wasser zum Kochen, filtrire, wenn alles bis auf einen ganz geringen grauen Rückstand aufgelöst ist, noch heiss, und stelle das Filtrat an einen kühlen Ort. Nach

Verlauf von einem Tage trenne man die ausgeschiedenen Krystalle von der Mutterlauge, verdunste letztere, stelle sie abermals zum Anschiesen hin, und wiederhole diess so oft, als noch Salz herauskrystallisirt. Sämmtliche Krystalle werden in gelindeste Wärme getrocknet und in einem vor dem Lichte geschützten Glase aufbewahrt. Die Ausbeute beträgt $1\frac{1}{2}$ Theile.

b) *Mittelst Bromkalium.* 9 Theile rothes Quecksilberoxyd löse man in einer geräumigen porcellanenen Schaafe in der möglichst geringsten Menge Salpetersäure auf (17 Theile einer Säure von 1,20 spec. Gew. werden hinreichend seyn), verbinde die Auflösung so weit mit Wasser, dass sie 40 Theile beträgt, setze eine vorher bereitete Auflösung von 10 Theilen Bromkalium in 30 Theilen Wasser hinzu, und rauche alles unter beständigem Umrühren, zuletzt bei sehr gelinder Wärme, zur Trockne ab. Die trockne Salzmasse, welche gegen 24 Theile wiegen wird, reibe man fein, digerire sie 1 Stunde lang mit ihrem vierfachen Gewichte Weingeist von 80%, filtrire noch heiss, wasche den Rückstand mit etwas heissem Weingeist nach, und stelle die geistige Lösung in die Kälte. Die nach 1—2 Tagen ausgeschiedenen Krystalle trenne man von der Flüssigkeit, enge diese noch mehr ein, lasse krystallisiren, und setze das Verdunsten u. s. w. so lange fort, als noch Salz anschiesst. Dasselbe wird, nachdem es an der Luft getrocknet ist, gegen 14 Theile ausmachen.

Vorgang. a) Das Brom vereinigt sich direkt mit dem Quecksilber; damit aber die Einwirkung nicht zu stürmisch werde, müssen beide nicht auf einmal, sondern nach und nach mit einander in Berührung kommen; das Quecksilber verwandelt sich bei dem allmählichen Zusatz des Broms unter Wärme-Entwicklung erst in ein graues (Quecksilber und Quecksilberbromür = Hg_2Br), dann weissliches Pulver, welches letztere fast ganz aus Bromid besteht.

1 M.-G. Hg und 1 M.-G. Br bilden:

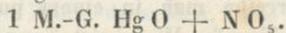
1 M.-G. $HgBr$.

1266 Theile Quecksilber erfordern also 978 Theile wasserfreies Brom. Man bedarf indessen etwas Brom mehr, einmal, weil während der Einwirkung desselben auf das Quecksilber durch die entstehende Wärme ein kleiner Theil davon verfliegt, und zweitens, weil das vorhandene Wasser ebenfalls einen kleinen Theil auflöst, der durch Schütteln nicht wieder vom Quecksilber absorhirt wird. Der Verlust an Brom würde natürlich noch beträchtlicher seyn, wenn gleich anfangs viel Wasser zum Quecksilber käme. Aber auch ohne Zusatz von Wasser würde man

eben so viel Brom (durch Verdunstung) verlieren, daher der Zusatz von wenig Wasser zum Quecksilber. Nach beendigtem Prozesse behandelt man das Produkt mit kochendem Wasser, theils um die Verbindung in Krystallen zu erhalten, theils um sie von einer ganz geringen Menge metallischen Quecksilbers und Quecksilberbromürs, welche sich, ungeachtet des Ueberschusses von Brom, gewöhnlich noch vorfinden, zu befreien. Wegen der Schwerlöslichkeit des Bromids bedarf man ziemlich viel Wasser. Die Aufbewahrung der Krystalle im Dunkeln ist desshalb nothwendig, weil sie, so wie alle übrigen Quecksilberpräparate, durch das Licht eine theilweise Reduction erleiden und grau werden.

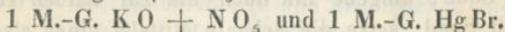
b) Das Quecksilber löst sich in mässig verdünnter Salpetersäure sehr leicht auf und bildet salpetersaures Quecksilberoxyd.

1 M.-G. Hg O und 1 M.-G. NO₅ bilden:



1366 Th. Oxyd erfordern 677 Th. wasserfreie Salpetersäure oder 2500 Theile wasserhaltige von 1,20 spec. Gew. (worin 27 Procent wasserfreie). Kommt diese Auflösung mit Bromkalium zusammen, so tritt der Sauerstoff des Quecksilberoxydes an das Kalium, das dadurch entstandene Kali an die Salpetersäure und das Quecksilber an das Brom.

1 M.-G. Hg O + NO₅ und 1 M.-G. KBr bilden:



1366 Theile (in 1 M.-G. salpetersaurem Salz enthaltenes) Quecksilberoxyd bedürfen daher 1468 Theile Bromkalium. Schon gleich nach dem Zusammenmischen beider Auflösungen scheidet sich das Quecksilberbromid, wegen seiner Schwerlöslichkeit, theilweise aus; um es aber vollständig und frei vom salpetersauren Kali zu erhalten, muss das Ganze zur Trockne gebracht und mit Weingeist ausgezogen werden, wobei der Salpeter unlöslich zurückbleibt.

Prüfung. Das auf die eine oder andere Art bereitete Quecksilberbromid bildet weisse, silberglänzende, plattgedrückte, schiefrenguläre Säulen, welche keinen Geruch, aber einen eckelhaft metallischen Geschmack besitzen. In der Hitze schmilzt es und verflüchtigt sich vollständig zu einem weissen blättrigen Sublimat. In Wasser löst es sich sehr schwer auf, bei gewöhnlicher Temperatur nehmen 250 Theile, und in der Siedhitze 25 Theile einen Theil Salz auf; die kaltbereitete Lösung reagirt kaum auf Lakmuspapier, die heissbereitete dagegen röthet es schwach. Weingeist von 80 $\frac{1}{2}$ löst schon bei gewöhnlicher Temperatur $\frac{1}{2}$ und

im Kochen $\frac{1}{3}$ seines Gewichts auf. Aether wirkt noch auflösender als Weingeist. Mittelst chromsaurem Kali und Schwefelsäure (s. den vorigen Artikel) lässt sich eine Beimischung von Quecksilberchlorid am sichersten erkennen.

Hydrargyrum chloratum.

(*Hydrargyrum muriaticum mite, Calomel. Quecksilberchlorür, Mildes salzsaures Quecksilber, Calomel.*)

Formel: $\text{Hg}_2 \text{Cl}$.

Bereitung. a) *Auf trocknem Wege.* 4 Theile Quecksilberchlorid zerreibe man in einem porcellanenen Mörser unter Zusatz einiger Tropfen Weingeist (um das Stäuben zu verhindern) zu einem feinen Pulver, setze 3 Th. metallisches Quecksilber hinzu, und fahre mit dem Reiben so lange fort, bis keine Quecksilberkugeln mehr mit dem freien Auge zu erkennen sind. Das graue Gemenge schütte man in einen gläsernen Kolben,*) welcher nur zu $\frac{1}{3}$ davon angefüllt wird, stelle den Kolben in eine eiserne Schaale auf eine nicht über 1 Linie hohe Lage Sand, umgebe ihn noch bis zur halben Höhe seines Bauches mit Sand, setze die Schaale mittelst eines eisernen Ringes auf einen gut ziehenden Ofen, und erhitze sie durch untergelegte Kohlen. Das Feuer darf zu Anfang nur schwach seyn, damit das Glas nicht springt, muss aber allmählig immer mehr verstärkt werden; bei Quantitäten von 1 Pfund und darüber leistet in dieser Beziehung eine auf den Ofen gesetzte Kuppel (s. Hydrarg. pur.) wesentliche Dienste. Sobald der Sublimat sich an die obere Wölbung des Kolbens anzulegen beginnt, verschliesse man, um keinen Verlust zu erleiden, die Oeffnung des Kolbens *locker* mit einem Stöpsel von Kreide. Von Zeit zu Zeit öffne man den Stöpsel, um den Gang der Operation besser zu beobachten, und wenn man den Boden des Kolbens leer findet, ziehe man letztern sogleich aus dem Sande, überfahre ihn einige Male mit einem nassen Schwamme oder Tuche, befreie, nach vollständigem Erkalten, den Sublimat von den Glasscherben und hebe ihn in einem vor dem Lichte geschützten Glase auf. Die Ausbeute

*) Nicht in Medicingläser, denn diese springen, wegen der ungleichen Dicke ihres Bodens, weit leichter als Kolben.

beträgt beinahe 7 Theile. b) *Aufnassem Wege*. 8 Th. trocknes salpetersaures Quecksilberoxydul (s. Hydrarg. oxydul. nitr.) reibe man in einem porcellanen Mörser mit 16 Theilen reinem Wasser, dem 1 Th. Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. hinzugemischt worden, an, setze nach und nach noch etwa 60 Th. Wasser hinzu, erwärme das Ganze in einem Glaskolben bei gelinder Wärme bis zur vollständigen Auflösung, filtrire, wenn es nöthig ist, verdünne die Solution mit ihrem achtfachen Gewichte Wasser, und füge derselben so lange eine Auflösung von Kochsalz hinzu, als ein Niederschlag entsteht. Diesen Zweck werden fast 2 Theile Kochsalz erfüllen. Den Niederschlag lasse man an einem dem Lichte nicht zugänglichen Orte absetzen, sammle ihn auf einem Filter, wasche ihn mit reinem Wasser vollständig aus (bis das Waschwasser nicht mehr sauer reagirt und eine Probe desselben, ohne einen Rückstand zu hinterlassen, verdampft) und trockne ihn, gleichfalls bei abgehaltenem Lichte, in ganz gelinder Wärme aus. Er wird $6\frac{1}{2}$ Theile wiegen.

Des Salmiaks darf man sich zur Präcipitation nicht bedienen, denn dieser bewirkt (wegen seines Bestrebens, mit Quecksilberchlorid ein (leicht lösliches) Doppelsalz zu bilden) schon in der Kälte eine theilweise Zerlegung des Niederschlags (Quecksilberchlorürs) in Quecksilberchlorid und metallisches Quecksilber:

1 M.-G. Hg_2Cl zerfällt in

1 M.-G. HgCl und 1 M.-G. Hg ;

führt also nicht bloss einen Verlust, sondern auch eine Verunreinigung des Präparats mit feinertheiltem metallischem Quecksilber herbei. — Ebenso wenig darf man zur Fällung Salzsäure anwenden, denn die dadurch in Freiheit gesetzte Salpetersäure verwandelt einen kleinen Theil des Niederschlags in auflösliches Quecksilberchlorid und salpetersaures Quecksilberoxyd:

3 M.-G. Hg_2Cl und 4 M.-G. NO_5 bilden:

3 M.-G. HgCl , 3 M.-G. HgO + NO_5 und 1 M.-G. NO_2 .

Vorgang. a) Das Quecksilberchlorid ist fähig, noch ein ganzes M.-G. Quecksilber aufzunehmen, und bildet damit eine unlösliche Verbindung, den Calomel.

1 M.-G. HgCl und 1 M.-G. Hg geben:

1 M.-G. Hg_2Cl .

1708 Theile Chlorid erfordern also 1266 Theile Metall. Der geringe Ueberschuss von Quecksilber, welcher sich in dem oben angegebenen Verhältnisse, 4 Th. und 3 Th., befindet, ist nicht nachtheilig (denn er entweicht früher als der Calomel sublimirt), und in so fern von Nutzen, als er die Gewissheit verschafft, dass

alles Chlorid in Chlorür verwandelt wird. Die Bildung des Chlorürs erfolgt schon vor der Sublimation, und man erkennt sie daran, dass das Gemenge eine citronengelbe Farbe annimmt. Im Grunde genommen wäre also das Sublimiren bei vollkommener Reinheit der Materialien gar nicht nothwendig, wenn man nicht schon so sehr daran gewöhnt wäre. Die Sublimation erfordert eine ziemlich starke und anhaltende Hitze, ist aber bei einiger Vorsicht ganz gefahrlos.

b) Salpetersaures Quecksilberoxydul und Chlornatrium tauschen, wenn sie in wässriger Lösung zusammen kommen, ihre Bestandtheile miteinander aus, Quecksilberchlorür schlägt sich nieder und salpetersaures Natron bleibt aufgelöst.

1 M.-G. $\text{Hg}_2\text{O} + \text{NO}_3 + 2 \text{HO}$ und 1 M.-G. NaCl bilden:

1 M.-G. Hg_2Cl , 1 M.-G. $\text{NaO} + \text{NO}_3$ und 2 M.-G. HO .

3533 Th. krystallisirtes salpetersaures Quecksilberoxydul erfordern mithin 733 Theile Chlornatrium; von dem käuflichen Kochsalz (dessen man sich recht gut zu diesem Zwecke bedienen kann) bedarf man aber etwas mehr, weil es feucht und mit andern Salzen verunreinigt ist. Das salpetersaure Quecksilberoxydul lässt sich nur mit Hülfe freier Salpetersäure in einer grössern Menge Wasser unverändert auflösen, daher der Zusatz von 1 Th. Säure zu 8 Th. Salz, welcher zu diesem Zweck völlig ausreicht. Der von reinem Wasser bewirkten Zersetzung des Salzes ist in dem Artikel „Hydrarg. oxydulatum nitricum“ näher gedacht.

Prüfung. Der sublimirte Calomel erscheint in ziemlich weissen (etwas ins Gelblichgraue spielenden) krystallinischen, aus quadratischen Säulen bestehenden Rinden, welche beim Ritzen eine blassgelbe Farbe bekommen, der präcipitirte bildet ein ganz weisses amorphes Pulver. Er besitzt weder Geruch noch Geschmack. In der Hitze wird er gelblich und verflüchtigt sich ohne zu schmelzen in weissen Dämpfen; bei mehrmaliger Wiederholung des Sublimirens zerlegt er sich theilweise in Chlorid und Metall. Am Lichte erleidet er dieselbe Zersetzung und färbt sich grau; bei längerer Einwirkung des Lichtes zersetzt sich aber auch das Chlorid, das Chlor entweicht und das damit verbunden gewesene Quecksilber bleibt als graues Pulver zurück, doch darf man eine derartige vollständige Entmischung des Calomels, bei der Unmöglichkeit ihn auf den höchsten Grad von Zertheilung zu bringen, nicht erwarten. Kaltes Wasser löst vom Calomel keine Spur auf; kochendes dagegen zersetzt ihn (jedoch nur in geringem Grade) in auflösliches Chlorid und in Metall, und das abfiltrirte Wasser giebt mit Schwefelammonium eine schwarze Trübung. Weingeist verhält sich wie das Wasser, wirkt aber in

der Kochhitze noch zerlegender als dieses. Mit Salzsäure anhaltend gekocht, löst sich der Calomel unter Entwicklung von Wasserstoff vollständig zu Chlorid auf.

1 M.-G. Hg_2Cl und 1 M.-G. HCl bilden:

2 M.-G. HgCl und 1 M.-G. H .

In Salpetersäure löst er sich ebenfalls beim Kochen, unter Entwicklung von Stickoxyd (welches an der Luft zu Untersalpetersäure wird) vollständig auf (s. oben). — Besitzt der Calomel eine graue Farbe, so enthält er freies Quecksilber. Erleidet das damit anhaltend geriebene kalte Wasser auf Zusatz von Schwefelammonium eine schwarze Trübung, so enthält er Quecksilberchlorid (Sublimat), dessen Gegenwart gewöhnlich daher rührt, dass das zum Sublimiren verwendete Gemenge von Chlorid und Metall nicht innig genug vereinigt war. Aus den oben angeführten Gründen darf man den Calomel, zur Prüfung auf Sublimat, nicht mit Wasser kochen. Statt des Wassers Weingeist oder Aether zu nehmen, ist überflüssig, Salmiaklösung aber ganz unzulässig (s. oben).

Hydrargyrum bichloratum.

(*Hydrargyrum muriaticum corrosivum, Mercurius sublimatus corrosivus. Quecksilberchlorid, Aetzender Quecksilbersublimat.*)

Formel: HgCl .

Bereitung. a) *Auf trockenem Wege.* 2 Theile trocknes neutrales schwefelsaures Quecksilberoxyd zerreihe man in einem porcellanenen Mörser innig mit 1 Theil gepulvertem und gut ausgetrocknetem Kochsalz, schütte das Gemenge in einen gläsernen Kolben, welcher nur zum vierten Theile davon angefüllt wird, und sublimire auf die bei Hydrarg. chlorat. a) angegebene Weise. Die Hitze braucht hier lange nicht so gross zu seyn, wie beim Calomel, und niemals durch Aufsetzen einer Kuppel verstärkt zu werden; im Gegentheil würde sonst ein nicht unbedeutender Theil des Sublimats entweichen, ein anderer Theil aber schmelzen, wieder zurückfallen und dadurch die Operation eher verzögern als beschleunigen. Wenn sich auf der Oberfläche des am Boden des Kolbens befindlichen Pulvers keine weissen Stellen mehr zeigen, zieht man denselben sogleich aus dem Sande, überfährt ihn einige Male mit einem feuchten Schwamme, sondert, nach vollständigem Erkalten,

den im obern Theile befindlichen Sublimat von dem Glase ab, und bewahrt ihn in einem vor dem Lichte geschützten Gefässe auf. Die Ausbeute beträgt $1\frac{1}{4}$ Theile.

b) *Auf nassem Wege.* Bei dem jetzigen billigen Preise der Salzsäure und Salpetersäure lässt sich das Quecksilberchlorid auch auf folgende Art zweckmässig darstellen. In eine untubulirte Retorte gebe man 6 Th. Quecksilber, 15 Th. Salzsäure von 1,130 spec. Gew. und 10 Th. Salpetersäure von 1,20 spec. Gew. (die Säuren brauchen nicht chemisch rein zu seyn, enthält aber die eine oder andere derselben Schwefelsäure, wie es nicht selten der Fall ist, so setze man ihnen ein wenig Kochsalz hinzu), lege die Retorte ins Sandbad, füge eine geräumige Vorlage ohne Lutum an, und destillire unter beständiger Abkühlung der letztern bis zur Trockne. Wenn sich im Halse der Retorte keine Spur von Feuchtigkeit mehr wahrnehmen lässt, verwechsle man die Vorlage mit einer andern, trocknen, lege die Retorte so tief als möglich in den Sand, und erhitze sie so lange, bis das am Boden befindliche Salz in die obere Wölbung und den Hals derselben getrieben worden ist. Hierauf ziehe man die Retorte sogleich aus dem Sande, benetze sie an den heissen Stellen mit einem feuchten Schwamme, sondere nach vollständigem Erkalten den Sublimat vom Glase und bewahre ihn in einem vor dem Lichte geschützten Glase auf. Die Ausbeute beträgt 8 Theile.

Vorgang. a) Schwefelsaures Quecksilberoxyd und Chloratrium tauschen in der Hitze ihre Bestandtheile gegenseitig aus; der Sauerstoff des Quecksilberoxyds tritt an das Natrium, das dadurch entstandene Natron an die Schwefelsäure, das Chlor an das Quecksilber, und letztere Verbindung entweicht, während das schwefelsaure Natron im Rückstande bleibt.

1 M.-G. $\text{HgO} + \text{SO}_3$ und 1 M.-G. NaCl bilden:

1 M.-G. HgCl und 1 M.-G. $\text{NaO} + \text{SO}_3$.

1867 Theile schwefelsaures Quecksilberoxyd bedürfen also eigentlich nicht mehr als 733 Th. Kochsalz; in obigem Verhältniss: 2 Th. und 1 Th. befindet sich aber etwas mehr Kochsalz, weil es in dem Zustande, wie es der Handel liefert, nie ganz rein ist, und weil durch den Ueberschuss, den man sich des billigen Preises wegen wohl gefallen lassen kann, dem Quecksilbersalze mehr Berührungspunkte geboten werden. Die vollständige gegenseitige Zerlegung hängt aber vorzüglich von der innigen Mengung der Salze ab, und man bedarf keineswegs, wie gewöhnlich vorgeschrieben wird, ein dem schwefelsauren Quecksilberoxyd gleiches Gewicht Kochsalz. Bei der Absonderung des Sublimats von dem Glase hat man sich vor einer Verunreinigung

mit dem am Boden befindlichen schwefelsauren Natron zu hüten; letzteres muss, als einer Spur anhängenden Sublimats verdächtig, weggeworfen werden.

b) Salzsäure allein greift das Quecksilber weder in der Kälte noch in der Hitze an; kommt aber Salpetersäure hinzu, so entsteht Königswasser (s. Acid. molybdaenicum), und nun löst sich das Metall unter Entwicklung von salpetriger Säure, welche in Berührung mit dem Sauerstoff der Luft augenblicklich in braungelbe Dämpfe von Untersalpetersäure = NO_2 verwandelt wird, und unter Bildung von Chlorid und Wasser, leicht und vollständig auf.

2 M.-G. Hg, 2 M.-G. HCl und 1 M.-G. NO_5 bilden:

2 M.-G. Hg Cl, 2 M.-G. HO und 1 M.-G. NO_3 .

2532 Theile Quecksilber erfordern also 908 Th. wasserfreie Salzsäure oder 3500 Th. von 1,130 spec. Gew. (worin 26 Proc. wasserfreie) und 677 Th. wasserfreie Salpetersäure oder 2500 Th. von 1,20 spec. Gew. (worin 27 Proc. wasserfreie). Die vorgeschriebenen Gewichtsmengen überschreiten dieses Verhältniss in Bezug auf die Säuren, was aber nothwendig ist, weil sich während der nach und nach erfolgenden Auflösung des Metalls auch eine Portion derselben verflüchtigt. Wenn die meiste Flüssigkeit überdestillirt ist und die Masse in der Retorte dicklich zu werden beginnt, darf das Feuer eine Zeitlang nur schwach seyn, weil sonst leicht ein Spritzen entsteht. Durch das Sublimiren der trocknen Masse erhält man das Präparat vollkommen rein, während die etwaigen Unreinigkeiten der rohen Säuren im Rückstande bleiben. Das Kochsalz, welches bei Gegenwart von Schwefelsäure, um diese zurückzuhalten, hinzugesetzt wird, verwandelt sich in schwefelsaures Natron (s. Acid. muriaticum).

Prüfung. Das Quecksilberchlorid bildet eine schneeweisse krystallinische, aus geraden rhombischen Prismen zusammengehäufte Masse, stellt auch zerrieben ein weisses Pulver dar, ist geruchlos, schmeckt aber höchst ekelhaft metallisch. In der Hitze schmilzt es und verflüchtigt sich leicht und vollständig. In Wasser, Weingeist und Aether muss es sich vollkommen auflösen. 1 Theil des Salzes wird von 16 Th. kaltem, 3 Th. kochendem Wasser, ferner von $2\frac{1}{2}$ Th. kaltem Weingeist, sowie von 3 Th. Aether aufgenommen; sämtliche Lösungen reagiren sauer. Am Lichte reducirt es sich erst zu Chlorür und endlich, unter Graufärbung, zu Metall; doch macht diese Veränderung dem Gewichte nach sehr wenig aus. Bleibt beim Auflösen in Wasser ein weisser Rückstand, der durch Uebergiessen mit Kalilauge schwarz wird, so ist Calomel zugegen. Das Kali scheidet nemlich aus letzterm das Quecksilber, welches sich mit dem Sauerstoff des

Kalis zu (schwarzem) Oxydul vereinigt, während das Chlor an das Kalium tritt.

1 M.-G. KO und 1 M.-G. Hg₂ Cl bilden:

1 M.-G. Hg₂ O und 1 M.-G. K Cl.

An dem käuflichen Sublimat bemerkt man zuweilen einzelne röthliche Stellen, welche von Eisenoxyd herrühren.

Hydrargyrum bichloratum ammoniatum.

(*Hydrargyrum ammoniato-muriaticum, Mercurius praecipitatus albus, Quecksilberchloridamid, Weisser Präcipitat.*)

Formel des mit Ammoniak gefällten: $\text{Hg Cl} + \text{NH}_2 \text{Hg}$.

Formel des mit kohlen. Natron gefällten: $\text{HgCl} + \text{NH}_2 \text{Hg} + 2\text{HO}^*$.

Bereitung. a) *Mittelst Ammoniak.* 1 Theil Quecksilberchlorid löse man in einem irdenen Hafen in 30 Theilen reinen Wassers auf, und setze der Solution (welche, wenn sie mit warmem Wasser bereitet war, erst wieder vollständig erkaltet seyn muss) so lange ätzende Ammoniakflüssigkeit hinzu, als dadurch ein Niederschlag entsteht. $1\frac{1}{3}$ Th. Ammoniakliquor von 0,960 spec. Gew. reichen zu diesem Zwecke vollkommen aus. Nach 24stündiger Ruhe giesse man die überstehende Salzlauge ab, bringe den Niederschlag auf ein Filter, trockne ihn, ohne weiter auszuwaschen, in gelinder Wärme aus, und bewahre ihn in einem gegen das Licht geschützten Glase. Er wird beinahe ebenso viel wiegen, als Sublimat in Arbeit genommen war.

b) *Mittelst kohlen-saurem Natron.* Mehrere Pharmakopöen lassen das Präparat durch Fällung mit kohlen-saurem fixen Alkali darstellen. Will man sich dieser Methode bedienen, so verfähre man folgendermassen. 4 Th. Quecksilberchlorid und 1 Th. Salmiak löse man in einem irdenen Hafen bei gewöhnlicher Temperatur in 120 Theilen reinen Wassers auf, und setze so lange eine Auflösung von kohlen-saurem Natron hinzu, als dadurch ein Niederschlag entsteht; ein merklicher Ueberschuss des Fällungsmittels ist dabei sorgfältig zu vermeiden. Man be-

*) Die Zusammensetzung dieses Niederschlags wird verschieden angegeben. Die oben aufgestellte Formel entspricht dem Resultate der von mir ausgeführten Analyse; ich erhielt nemlich: 73,60 Quecksilber, 13,30₂ Chlor, 6,90 Ammoniak und 6,20 Wasser.

darf gegen $5\frac{1}{2}$ — 6 Theile krystallisirte Soda. Den Niederschlag lasse man gehörig absetzen, dekantire, reinige ihn möglichst von der anhängenden Salzlauge durch noch ein- bis zweimaliges Behandeln mit reinem Wasser, bringe ihn dann auf ein Filter, und trockne ihn in gelinder Wärme aus. Die Ausbeute kommt dem angewandten Quecksilberchlorid beinahe gleich.

Es versteht sich von selbst, dass man sich, statt der Soda, auch des kohlen sauren Kalis zur Präcipitation bedienen kann; doch ziehe ich die Soda vor, weil das Kali aus der Pottasche stets etwas Kieselerde enthält, und das Kali aus dem Weinstein zu theuer ist.

Vorgang. a) Kommt eine Auflösung von Quecksilberchlorid mit ätzendem Ammoniakliquor zusammen, so zersetzt sich die Hälfte des erstern; das Chlor tritt an das Ammonium = NH_4 , welches dadurch entstanden ist, dass die Hälfte des Ammoniaks von der andern Hälfte 1 M.-G. Wasserstoff genommen hat, und das Quecksilber an das eines Mischungsgewichts Wasserstoff beraubte Ammoniak = NH_2 (welches mit dem Namen Amid bezeichnet wird). Das entstandene Chlorammonium bleibt aufgelöst, das entstandene Quecksilberamid aber verbindet sich mit der andern (nicht zerlegten) Hälfte Quecksilberchlorid zu einem weissen Niederschlage, dem verlangten Präparate.

2 M.-G. Hg Cl und 2 M.-G. NH_3 bilden:

1 M.-G. $\text{NH}_4 \text{ Cl}$ und 1 M.-G. $\text{Hg Cl} + \text{NH}_2 \text{ Hg}$.

3416 Theile Quecksilberchlorid bedürfen mithin 426 Theile wasserfreies Ammoniak oder 4260 Theile von 0,960 spec. Gew. (worin gegen 10 Procent wasserfreies). Die Auflösung des Quecksilberchlorids darf desshalb nicht warm seyn, weil der Niederschlag dadurch zum Theil zerlegt und gelblich wird. 1 M.-G. des letztern verwandelt sich nemlich unter Mitwirkung von 2 M.-G. Wasser in Salmiak und Quecksilberoxyd, und dieses bildet mit einem zweiten Mischungsgew. Präcipitat den gelben Körper.

2 M.-G. $\text{Hg Cl} + \text{NH}_2 \text{ Hg}$ und 2 M.-G. HO bilden:

1 M.-G. $\text{NH}_4 \text{ Cl}$ und 1 M.-G. $(\text{Hg Cl} + \text{NH}_2 \text{ Hg}) + 2 \text{ Hg O}$.

Ganz dieselbe Zersetzungsweise erleidet der Präcipitat durch anhaltendes Auswaschen, welches daher so viel als möglich zu vermeiden ist, und hier um so eher umgangen werden kann, da der allergrösste Theil des entstandenen Salmiaks in der überstehenden und vom Niederschlage zu trennenden Flüssigkeit bleibt. Allerdings enthält der feuchte Niederschlag, wenn man ihn nicht weiter auswäscht, noch einen Theil der Mutterlauge, mithin auch noch Salmiak, der also beim Trocknen dem Präcipitate beige-

mengt wird; indessen beträgt die Menge desselben nur äusserst wenig, sie ändert nichts in den Eigenschaften des Präparats und ist jedenfalls eher zu gestatten als das auf die chemische Constitution des Präparates zersetzend einwirkende Auswaschen.

b) Das Quecksilberchlorid, welches an und für sich in Wasser etwas schwerlöslich ist, wird in weit beträchtlicher Menge aufgenommen, wenn zugleich Salmiak hinzukommt. Diese Erscheinung beruht auf der Bildung eines Doppelsalzes. Man kennt 2 dieser Doppelsalze; das eine, aus gleichen M.-G. Quecksilberchlorid und Salmiak bestehend, ist schon lange unter dem Namen *Alembrothsaltz* bekannt. Das andere, in welchem 2 M.-G. Quecksilberchlorid mit 1 M.-G. Salmiak verbunden sind, interessirt uns hier, denn, da es für die Darstellung des weissen Präcipitats mittelst fixem kohlensauren Alkali gleichgültig ist, ob auf 2 M.-G. Sublimat 2 oder 1 M.-G. Salmiak genommen werden, so wird man aus ökonomischen Gründen dem letztern Verhältniss den Vorzug geben. 2 M.-G. Sublimat bedürfen also nicht 2 M.-G., sondern nur 1 M.-G. Salmiak.

Wird die Auflösung dieses Doppelsalzes ($\text{NH}_4\text{Cl} + 2\text{HgCl}$) mit einer Auflösung von kohlensaurem Natron vermischt, so trennt sich die Kohlensäure von 2 M.-G. des letztern, der Sauerstoff von 2 M.-G. Natron bildet mit 2 M.-G. Wasserstoff des Ammoniums Wasser, die 2 M.-G. Natrium vereinigen sich mit dem Chlor des Salmiaks und dem Chlor von 1 M.-G. Sublimat zu Kochsalz, das dadurch in Freiheit gesetzte Quecksilber geht an das Amid $= \text{NH}_2$, und das andere M.-G. Sublimat fällt, verbunden mit dem Quecksilberamid und 2 M.-G. Wasser, zu Boden. 1 M.-G. NH_4Cl , 2 M.-G. HgCl und 2 M.-G. $\text{NaO} + \text{CO}_2$ bilden: 2 M.-G. NaCl , 2 M.-G. CO_2 und 1 M.-G. $\text{HgCl} + \text{NH}_2\text{Hg} + 2\text{HO}$.

3416 Theile Quecksilberchlorid und 667 Theile Salmiak erfordern folglich 3572 Th. krystallisiertes kohlensaures Natron. Der Niederschlag ist, wie man sieht, das Hydrat des durch Fällen mit Ammoniak gewonnenen; man könnte ihn auch als eine Verbindung von 1 M.-G. Chlorammonium und 2 M.-G. Quecksilberoxyd $= \text{NH}_4\text{Cl} + 2\text{HgO}$ betrachten, allein die obige Formel schliesst sich der des andern Präparates besser an. Ein Ueberschuss des Fällungsmittels ist möglichst zu vermeiden, denn er zersetzt den weissen Niederschlag und bildet denselben gelben Körper, welcher durch anhaltendes Auswaschen, Kochen entsteht (s. oben); die Umwandlung erfolgt aber durch das überschüssige Alkali noch leichter und zwar unter Bildung von Chlornatrium und Entwicklung von kohlensaurem Ammoniak,

2 M.-G. $\text{HgCl} + \text{NH}_2\text{Hg} + 2 \text{HO}$ u. 1 M.-G. $\text{NaO} + \text{CO}_2$ bilden:
 1 M.-G. NaCl , 1 M.-G. $\text{NH}_3\text{O} + \text{CO}_2$ und 1 M.-G. $(\text{HgCl} + \text{NH}_2\text{Hg}) + 2 \text{HgO}$.

Warum demungeachtet in der Vorschrift (b) auf 4 Th. Sublimat gegen 6 Th. Soda, also der *Rechnung gemäss* ein Ueberschuss der letztern angegeben worden ist, hat seinen Grund in der (nicht zu vermeidenden) Bildung von etwas doppelkohlen-saurem Natron; die aus 2 M.-G. kohlen-saurem Natron freige-wordene Kohlensäure entweicht nemlich nicht sogleich, sondern bleibt theils in der überstehenden Flüssigkeit aufgelöst, theils tritt sie an eine andere Portion kohlen-saures Natron. Damit aber das auf diese Weise frei vorhandene doppelkohlen-saure Natron nicht zersetzend auf den Niederschlag einwirke, wurde die Quan-tität des Salmiaks ebenfalls vermehrt, so dass Chlornatrium und doppelkohlen-saures Ammoniak, welche keinen Nachtheil bringen, entstehen müssen.

Um das bei der Präcipitation entstandene Kochsalz zu ent-fernen, ist man genöthigt, den Niederschlag ein paar Mal mit frischem Wasser zu behandeln, obwohl diess nicht bloss eine geringe Zersetzung, sondern auch einen Verlust herbei führt. Würde man, wie bei der Fällung mit Ammoniak, gar nicht aus-waschen, sondern den Niederschlag gleich, nachdem er von der überstehenden Lauge getrennt ist, trocknen, so entbehrte das Präparat eine seiner hauptsächlichsten Eigenschaften, nemlich die vollständige Flüchtigkeit in der Hitze, und das Kochsalz bliebe dann nach dem Glühen zurück.

Prüfung. Der auf die eine oder andere Weise bereite-te weisse Präcipitat bildet im trocknen Zustande schneeweisse, dichte, klingende Massen, welche keinen Geruch, aber einen schwachen eckelhaft metallischen Geschmack besitzen. In der Hitze verhält er sich verschieden; der mit Ammoniak bereite-te verflüchtigt sich vollständig, aber ohne zu schmelzen, unter Bildung von Ammoniak, Stickstoff und Calomel.

3 M.-G. $\text{HgCl} + \text{NH}_2\text{Hg}$ bilden:

3 M.-G. Hg_2Cl , 2 M.-G. NH_3 und 1 M.-G. N.

Der andere hingegen schmilzt anfangs zu einem gelblichen Liquidum und verflüchtigt sich dann erst; die dabei auftretenden Zersetzungsprodukte sind, abgesehen von dem Wasser, dieselben. Wasser nimmt von dem weissen Präcipitat etwa $\frac{1}{600}$ auf; in Salz-säure sowie in Salpetersäure ist er leicht löslich. Fixe Alkalien und alkalische Erden entwickeln daraus Ammoniak und färben ihn gelblich, ohne ihn jedoch vollständig zu zerlegen, denn die Hälfte des Ammoniaks bleibt darin (s. oben).

Hydrargyrum cyanatum.*(Hydrargyrum hydrocyanicum. Cyanquecksilber.)*Formel: $\text{Hg} + \text{C}_2\text{N} = \text{Hg Cy}$.

Bereitung. 2 Theile krystallisirtes Kaliumeisencyanür löse man in 16 Theilen Wasser auf, giesse die Auflösung in einen Glaskolben, setze 3 Th. trocknes schwefelsaures Quecksilberoxyd hinzu, koche das Ganze im Sandbade $\frac{1}{2}$ Stunde lang, filtrire und rauche das Filtrat in einer porcellanenen Schaafe unter beständigem Umrühren zur Trockne ab. Die trockne Salzmasse reibe man fein, digerire sie mit ihrem achtfachen Gewichte Weingeist von 80% einige Stunden lang, filtrire noch warm, wasche den Rückstand auf dem Filter mit heissem Weingeist nach, und stelle die Solution in die Kälte. Die nach eintägiger Ruhe ausgeschiedenen Krystalle sondere man von der überstehenden Flüssigkeit, verdunste diese zur Gewinnung neuer Krystalle, trockne sämtliches Salz bei gelinder Wärme und bewahre es in einem gegen das Licht geschützten Glase auf. Man bekommt gegen 2 Theile Salz.

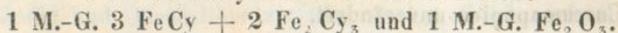
Gewöhnlich stellt man das Cyanquecksilber durch Digestion von 2 Th. Quecksilberoxyd, 1 Th. reinem Berlinerblau und 16 Th. Wasser, Filtriren und Krystallisiren dar. Auf diesem Wege erhält man aber ein basisches Salz, welches selbst nach wiederholtem Umkrystallisiren, wobei jedesmal ein bräunlicher unlöslicher Körper abgeschieden wird, noch immer basisch bleibt (stark alkalisch reagirt). Will man sich dieser Methode bedienen, so ist es am besten, die (von dem Eisenoxyduloxyd geschiedene) Flüssigkeit sogleich mit Blausäure zu übersättigen (wozu man jedoch nicht viel gebraucht), zu filtriren und dann erst zur Krystallisation zu verdunsten. Die Ausbeute beträgt etwas mehr als 2 Theile.

Vorgang. Beim Zusammentreffen von Kaliumeisencyanür $= 2 \text{K Cy} + \text{Fe Cy} + 3 \text{HO}$ mit schwefelsaurem Quecksilberoxyd $= \text{Hg O} + \text{SO}_3$, verbindet sich der Sauerstoff des Quecksilberoxyds mit dem Kalium zu Kali und dieses mit der Schwefelsäure zu neutralem schwefelsaurem Kali; das Quecksilber tritt an das Cyan des Cyankaliums und das Cyanquecksilber fällt, verbunden mit dem Cyaneisen, als ein unlöslicher Niederschlag zu Boden.

1 M.-G. $\text{K Cy} + \text{Fe Cy} + 3 \text{HO}$ u. 2 M.-G. $\text{Hg O} + \text{SO}_3$ bilden: 2 M.-G. $\text{KO} + \text{SO}_3$, 1 M.-G. $2 \text{Hg Cy} + \text{Fe Cy}$ u. 3 M.-G. HO .

2642 Th. krystallisirtes Blutlaugensalz erfordern also 3734 Th. schwefelsaures Quecksilberoxyd. Der entstandene Niederschlag zerfällt aber von selbst schon bei gewöhnlicher Temperatur, und noch schneller durch Kochen, in auflösliches Cyanquecksilber und unlösliches Eisencyanür. Letzteres sollte sich eigentlich weiss abscheiden, seine grosse Begierde nach Sauerstoff ist aber Ursache, dass es denselben sogleich aus der Luft anzieht, sich theilweise in Berlinerblau (Eisencyanürcyanid) und Eisenoxyd (-Hydrat) verwandelt und dadurch eine, je nach dem Grade der Zersetzung, grünliche oder bläuliche Farbe annimmt.

9 M.-G. FeCy und 3 M.-G. O bilden:



Um das jetzt in Auflösung befindliche Cyanquecksilber von dem gleichfalls vorhandenen schwefelsauren Kali zu trennen, muss das Filtrat zur Trockne verdunstet und mit Weingeist ausgezogen werden, wobei das schwefelsaure Kali ungelöst zurückbleibt.

Bei der Digestion des Berlinerblaus mit Quecksilberoxyd und Wasser tritt das Cyan an das Quecksilber, das Eisen verbindet sich mit dem Sauerstoff und fällt als Hydrat in schwarzbraunen Flocken nieder.

1 M.-G. 3 FeCy + 2 Fe₂ Cy₃ + 9 HO u. 9 M.-G. HgO bilden:
9 M.-G. HgCy, 3 M.-G. FeO + HO u. 2 M.-G. Fe₂ O₃ + 3 HO.

6342 Theile reines Berlinerblau bedürfen also 12,292 Theile Quecksilberoxyd. Eine eigenthümliche Erscheinung ist es aber, dass bei diesem Verhältniss ein gewisser Theil des Berlinerblaus unzerlegt bleibt, während alles Quecksilberoxyd aufgelöst wird, was die Bildung von basischem Cyanquecksilber mit sich führt. Durch einen grössern Zusatz von Quecksilberoxyd lässt sich zwar das Cyaneisen vollständig zersetzen, die Bildung des basischen Cyanquecksilbers aber, wie leicht einzusehen, nicht verhindern. Dieses basische Salz ist leicht löslich in Wasser, die Lösung reagirt stark alkalisch, und giebt beim Verdunsten, unter Abscheidung eines röthlichen Niederschlags, welcher Quecksilberoxyd mit einer Spur Cyanquecksilber ist, nadelförmige Krystalle, welche wieder aufgelöst, beim Verdunsten dieselbe Erscheinung darbieten. Es bleibt daher das Kürzeste und Beste, die nach der Digestion gewonnene klare Solution sogleich mit so viel reiner Blausäure zu versetzen, als nöthig ist, die alkalische Reaction aufzuheben, wobei zugleich eine geringe Menge noch aufgelöst vorhandenen Eisenoxyduls als Eisencyanür gefällt wird, abermals zu filtriren und hierauf zu krystallisiren.

Prüfung. Das Cyanquecksilber krystallisirt in weissen, mehr oder weniger durchsichtigen, quadratischen Säulen und Pyramiden,

welche geruchlos sind, aber scharf und eckelhaft metallisch schmecken. In einer unten geschlossenen Glasröhre erhitzt zerspringen die Krystalle, schmelzen und zersetzen sich in ihre Bestandtheile, also in Cyan und Quecksilber, von denen das erstere zuerst entweicht, jedoch nicht vollständig, denn ein Theil davon verwandelt sich in eine isomerische Varietät, das Paracyan, welches in Gestalt einer schwarzen kohligen Masse zurückbleibt. Das Salz löst sich in Wasser und Weingeist; das Wasser nimmt bei gewöhnlicher Temperatur $\frac{1}{11}$ und im Kochen $\frac{2}{3}$, Weingeist von 80° hingegen bei gewöhnlicher Temperatur nur $\frac{1}{10}$, und im Kochen $\frac{1}{2}$ seines Gewichts auf. Diese Auflösungen lassen das Lakmus- und Curcumapapier unverändert.

Hydrargyrum jodatum.

(Quecksilberjodür.)

Formel: Hg_2J .

Bereitung. 8 Theile Quecksilber reibe man in einem porcellanenen Mörser unter Zusatz einiger Tropfen Weingeistes mit 5 Theilen Jod so lange zusammen, bis alles in ein dunkel gelblichgrünes Pulver verwandelt und selbst mit der Lupe kein Metall mehr zu entdecken ist. Während des Reibens muss der Mörser, zur Abhaltung des Lichtes, mit einem Tuche bedeckt werden. Hierauf setze man unter beständigem Reiben noch so viel Weingeist hinzu, dass ein dünner Brei entsteht, bringe denselben auf ein Filtrum, wasche ihn unter Abhaltung des Lichtes so lange mit Weingeist nach, bis das Ablaufende durch Schwefelammonium keine Veränderung (schwarze Trübung) mehr erleidet, trockne den Inhalt des Filters in *gelindeste Wärme*, und bewahre ihn in einem gegen das Licht geschützten Gefässe auf. Die Ausbeute kommt dem Gewichte des in Arbeit genommenen Quecksilbers und Jods gleich.

Vorgang. Beim Zusammenreiben von Quecksilber und Jod entsteht im Anfange, wegen Bildung von Jodid, eine rothe Färbung, welche aber in dem Maasse, als das Quecksilber mehr und mehr gebunden wird, ins Grüne übergeht und endlich, bei dem vorgeschriebenen Verhältnisse der Ingredienzien, dunkel gelblichgrün bleibt.

2 M.-G. Hg und 1 M.-G. J bilden:

1 M.-G. Hg_2J .

2532 Theile Quecksilber erfordern mithin 1581 Theile Jod. Das Zutropfen von Weingeist befördert die Vereinigung in so fern, als dadurch das Jod Theil für Theil in den auflöselichen Zustand versetzt wird. Anwendung von Wärme ist überflüssig, und eher nachtheilig, weil leicht etwas Jod entweichen könnte. Das Auswaschen des Präparats mit Weingeist hat zum Zweck, eine ganz geringe Menge Quecksilberjodid, welche bei dem Jodür geblieben, zu entfernen.

Prüfung. Das Quecksilberjodür ist ein dunkel gelblich-grünes, geruch- und geschmackloses Pulver. In einer unten geschlossenen Glasröhre erhitzt, färbt es sich zuerst röthlich, indem es in Jodid und Quecksilber zerfällt, dann gelblich, schmilzt zu einem braunen Liquidum und verflüchtigt sich, so zwar, dass zuerst das Jodid und zuletzt das Metall aufsteigt. Am Lichte reducirt es sich und bekommt ein graues Ansehn. Wasser und Weingeist lösen nichts davon auf. Salzsäure greift es im Kochen, jedoch langsam, an; in der Auflösung befindet sich dann Chlorid und Jodid.

1 M.-G. $Hg_2 J$ und 1 M.-G. ClH bilden:

1 M.-G. $Hg J$, 1 M.-G. $Hg Cl$ und 1 M.-G. H .

Salpetersäure färbt beim Erhitzen das Jodür schnell roth, indem sie ihm die Hälfte des Quecksilbers entzieht und damit salpetersaures Oxyd bildet; beim Erkalten scheidet sich ein Theil des entstandenen Jodids in scharlachrothen, glänzenden Schuppen aus.

3 M.-G. $Hg_2 J$ und 4 M.-G. NO_5 bilden:

3 M.-G. HJ , 3 M.-G. $HgO + NO_5$ und 1 M.-G. NO_2 .

Jodkalium zerlegt das Quecksilberjodür in Jodid, welches sich auflöst, und in metallisches Quecksilber. Hat das Präparat eine gelbe Farbe, so enthält es viel Jodid, wie es gewöhnlich mit dem auf nassem Wege bereiteten der Fall ist. Geringe Antheile Jodid entdeckt man durch Schütteln mit Weingeist, worin sich dasselbe auflöst, Abfiltriren und Verdunsten des Weingeistes, wonach ein rother Rückstand bleibt.

Hydrargyrum bijodatam.

(Quecksilberjodid.)

Formel: $Hg J$.

Bereitung. Das Quecksilberjodid wird am reinsten und schönsten auf nassem Wege erhalten. 5 Theile Quecksilber-

chlorid löse man in 100 Theilen Wasser auf, und setze so lange eine Auflösung von Jodkalium (mit der zehnfachen Menge Wasser bereitet) hinzu, als ein rother Niederschlag erfolgt, jedoch mit der Vorsicht, dass das Jodkalium nicht im Ueberschusse vorhanden ist. Je nach der Reinheit des letztern bedarf man 6—7 Theile. Den Niederschlag lasse man an einem dunkeln Orte absetzen, wasche ihn durch wiederholtes Dekantiren und Absetzenlassen aus, sammle ihn auf einem Filter, trockne ihn in ganz gelinder Wärme, und bewahre ihn in einem gegen das Licht geschützten Gefässe auf. Die Ausbeute beträgt gegen 8 Theile.

Vorgang. Quecksilberchlorid und Jodkalium tauschen, in dem gehörigen Verhältnisse zusammengebracht, ihre Bestandtheile gegenseitig aus und bilden leicht lösliches Chlorkalium und unlösliches Quecksilberjodid.

1 M.-G. HgCl und 1 M.-G. KJ bilden:

1 M.-G. KCl und 1 M.-G. HgJ.

1708 Theile Sublimat erfordern also 2071 Theile Jodkalium. Anfangs, bei Ueberschuss von Sublimat, entsteht ein gelber Niederschlag, der eine Verbindung von gleichen Mischungsgewichten Quecksilberjodid und Quecksilberchlorid ist, aber auf Zusatz von mehr Jodkalium wieder zersetzt wird, indem auch diess Chlorid in Jodid übergeht; die gelbe Farbe des Niederschlags verwandelt sich dadurch in eine scharlachrothe. Vor einem Ueberschusse des Fällungsmittels (Jodkaliums) hat man sich deshalb zu hüten, weil das Quecksilberjodid darin leicht auflöslich ist und folglich beim Auswaschen verloren gehen würde. Enthält das Jodkalium, wie es meistens der Fall ist, Chlorkalium, so schadet diess weiter nicht; nur bedarf man dann natürlich etwas mehr, als die Rechnung angiebt.

Prüfung. Das auf die angegebene Weise bereitete Quecksilberjodid bildet ein lebhaft scharlachrothes, geruch- und geschmackloses Pulver. In einer unten geschlossenen Glasröhre erhitzt, wird es gelb, schmilzt dann zu einem braungelben Liquidum, und sublimirt zu einer gelben krystallinischen Masse, die zum Theil schon beim Erkalten, nach kürzerer oder längerer Zeit aber vollständig, wieder die rothe Farbe annimmt. Vom Wasser wird es spurweise aufgelöst. Weingeist von 80% nimmt in der Kälte $\frac{1}{10}$, in der Kochhitze $\frac{1}{2}$ des Salzes auf; die heiss gesättigte Lösung setzt beim Erkalten gelbe Blättchen ab, die nach und nach roth werden. Auch in Salzsäure und in Salpetersäure löst es sich, besonders in der Hitze, unter Entwicklung von resp. Jodwasserstoff und freiem Jod; die Auflösungen enthalten, je

nach der Dauer der Einwirkung, neben dem Jodid veränderliche Mengen von resp. Chlorid und salpetersaurem Oxyd, und setzen in der Kälte einen Theil des Jodids krystallinisch ab. In Jodkalium löst es sich mit der grössten Leichtigkeit auf, und kann dadurch von andern, ähnlich ausschenden Körpern, Mennige, Zinnober, leicht unterschieden werden.

Hydrargyrum oxydatum rubrum.

(*Mercurius praecipitatus ruber. Quecksilberoxyd, Rother Quecksilber-Präcipitat.*)

Formel: HgO .

Bereitung. 1 Theil Quecksilber digerire man in einem gläsernen Kolben auf dem Sandbade mit 3 Theilen reiner Salpetersäure von 1,20 spec. Gewichte so lange, bis alles Quecksilber verschwunden ist, giesse die Auflösung in eine porcellanene Schale und rauche sie unter beständigem Umrühren mit einem Glasstabe über freiem Feuer zur Trockne ab. Die trockne gelblichweisse Masse reibe man mit ebenso viel Quecksilber als man aufgelöst hatte innig zusammen, schütte das Gemenge in die vorher gereinigte Schale, und erhitze es über freiem Feuer unter beständigem Umrühren anfangs gelinde, später aber ziemlich stark und so lange, bis keine braungelben Dämpfe mehr entweichen und das Pulver grauschwarz aussieht. Jetzt nehme man die Schale vom Feuer, setze ihrem Inhalte nach dem Erkalten $\frac{1}{10}$ vom Gewichte des angewandten Quecksilbers krystallisirtes kohlensaures Natron nebst einer angemessenen Quantität Wasser hinzu, koche das Ganze $\frac{1}{2}$ Stunde lang unter Umrühren, bringe es auf ein Filtrum, wasche das Oxyd so lange mit warmem Wasser aus, bis alles Alkali entfernt ist, trockne es hierauf in gelinder Wärme und bewahre es in einem vor dem Lichte geschützten Gefässe auf. Die Ausbeute beträgt etwas mehr, als das verbrauchte Quecksilber wog.

Vorgang. Das Quecksilber wird von der Salpetersäure sehr leicht angegriffen und unter Entwicklung braungelber Dämpfe aufgelöst; anfangs bildet sich, auch bei überschüssiger Säure, Oxydul; wird aber die saure Auflösung der Wärme ausgesetzt und abgeraucht, so geht nach und nach alles Oxydul in Oxyd über, und der Process lässt sich in diesem letzten Stadio folgendermassen übersehen:

3 M.-G. Hg und 4 M.-G. NO_5 bilden:

3 M.-G. $\text{HgO} + \text{NO}_5$ und 1 M.-G. NO_2 .

3798 Theile Quecksilber bedürfen also 2708 Th. wasserfreie Salpetersäure oder 10,000 Th. wasserhaltiger von 1,20 spec. Gew. (worin gegen 27 Proc. wasserfreier). Das vierte M.-G. Säure dient zur Oxydation des Metalls, wodurch zu gleicher Zeit Stickoxyd entsteht, welches in Berührung mit der Luft zu Untersalpetersäure wird. In obigem Verhältniss: 1 Th. Metall und 3 Th. Säure ist, der Rechnung nach, ein Ueberschuss an Säure; dieser erweist sich aber nothwendig, weil während der Auflösung des Metalls in der Wärme ein Theil davon unzersetzt entweicht. Beim Abrauchen der Solution zur Trockne lässt die neutrale Verbindung die Hälfte ihrer Säure fahren und es hinterbleibt ein basisch salpetersaures Quecksilberoxyd $= 2 \text{HgO} + \text{NO}_5$. Dieses enthält in seiner Säure noch mehr Sauerstoff, als nöthig ist, um eine seinem Oxyde äquivalente Menge Metall vollständig zu oxydiren, denn

1 M.-G. $2 \text{HgO} + \text{NO}_5$ und 2 M.-G. Hg bilden:

4 M.-G. HgO und 1 M.-G. NO_5 .

Aus diesem Grunde wird, zur Ersparung von Säure, dem trocknen Salze noch so viel Quecksilber zugesetzt, als es bereits enthält. Die beim Erhitzen des Gemenges freiwerdende salpetrige Säure zieht wieder Sauerstoff aus der Luft an und erscheint daher in braungelben Dämpfen. Das Erhitzen selbst muss im Anfange nur mässig betrieben werden, weil sonst leicht ein Theil des beigemengten Quecksilbers als solches entweichen und dadurch ein Verlust entstehen könnte. Die Masse wird gelb, allmählig dunkler und zuletzt beinahe schwarz, nimmt aber beim Erkalten die dem reinen Oxyde eigene ziegelrothe Farbe an; gewöhnlich sieht man darin noch einzelne gelbe Körner eines überbasischen Salzes $= 4 \text{HgO} + \text{NO}_5$. Die allerletzten Spuren Salpetersäure lassen sich nur schwierig und mit Gefahr, einen kleinen Theil Oxyd zu reduciren, austreiben; wenn daher das Pulver bis zu dem angegebenen Zeitpunkte erhitzt worden ist, so lässt man erkalten, und nimmt den etwa noch vorhandenen, jedenfalls aber höchst unbedeutenden Antheil Säure durch Kochen mit einer schwachen Auflösung von Soda hinweg.

Prüfung. Das auf die angegebene Weise bereitete Quecksilberoxyd bildet ein ziegelrothes krystallinisches Pulver, welches geruchlos ist, aber einen schwachen eckelhaft metallischen Geschmack besitzt. In der Hitze nimmt es eine dunkle, fast schwarze Farbe an, wird aber beim Erkalten wieder ziegelroth; stärker erhitzt zerfällt es in Sauerstoff und Metall. In Wasser löst es

sich spurweise auf, in Weingeist nicht, in Salzsäure sowie Salpetersäure dagegen leicht. Eine Verunreinigung mit Salpetersäure (oder vielmehr mit überbasischem Salze) erkennt man häufig schon an den eingemengten gelben Körnern, bestimmter aber durch Kochen mit einer Auflösung von Soda, Filtriren, Uebersättigen des Filtrats mit Schwefelsäure, Zusatz eines Tropfens Indigosolution und Erwärmen, wenn dadurch letztere entfärbt wird. Die Soda entzieht nemlich dem überbasischen Salze die Säure, Schwefelsäure macht die Salpetersäure wieder frei, und letztere wirkt nun auf den Indigo zerstörend ein. Zuweilen kommt auch das Präparat verfälscht in den Handel. Zinnober dürfte man nicht wohl darin vermuthen, denn der reine Zinnober steht im Preise beinahe ebenso hoch wie das Oxyd; Erhitzen auf Kohle würde übrigens die Anwesenheit des erstern durch den sich entwickelnden Geruch nach schwefliger Säure leicht verrathen, denn der Zinnober zerfällt dabei in Metall und Schwefel, und letzterer verwandelt sich durch den Sauerstoff der Luft in schweflige Säure. Ausserdem besteht die beste Probe, die Reinheit des Oxydes zu erfahren, darin, dass man es in einer kleinen Retorte oder in einem porcellanenen Tiegel zum Glühen erhitzt, und wobei kein Rückstand (Mennige, Ziegelmehl) bleiben darf. Die Mennige erkennt man beim Schütteln mit Salpetersäure an dem sich bildenden dunkelbraunen Absatze von Bleisuperoxyd = PbO_2 ; die Mennige besteht nemlich aus Pb_3O_4 und zerfällt durch Salpetersäure in auflösliches Oxyd und unauflösliches Superoxyd.

1 M.-G. Pb_3O_4 und 2 M.-G. NO_5 bilden:

2 M.-G. $\text{PbO} + \text{NO}_5$, und 1 M.-G. PbO_2 .

Ziegelmehl wird von der Salpetersäure auch nur theilweise aufgelöst, der grösste Theil aber bleibt als ein rothes (eisenhaltiges) Pulver zurück. Erhitzt man Quecksilberoxyd, in welchem alle drei Verfälschungen zugegen sind, auf Kohle vor dem Löthrohre, so entweicht das reine Oxyd nebst dem Zinnober unter Verbreitung schwefligsaurer Dämpfe, die Mennige reducirt sich zu Metallkügelchen, und das Ziegelmehl bleibt als solches auf der Kohle liegen.

Hydrargyrum oxydatum sulphuricum.

(Neutrales schwefelsaures Quecksilberoxyd.)

Formel: $\text{HgO} + \text{SO}_3$.

Bereitung. 6 Theile Quecksilber, $3\frac{1}{2}$ Theile conc. Schwefelsäure, 3 Th. Wasser und 4 Th. Salpetersäure von 1,20 spec. Gew. digerire man zusammen in einem gläsernen Kolben auf dem Sandbade so lange, als noch braungelbe Dämpfe entweichen, leere den Kolben in eine porcellanene Schaaale aus, stelle letztere auf freies, jedoch nicht zu starkes Feuer, und verdunste unter beständigem Umrühren bis zur Trockne und bis keine sauren Dämpfe mehr fortgehen. Die trockne weisse Salzmasse bewahre man in einem vor dem Lichte geschützten Gefässe auf. Sie wird fast 9 Theile betragen.

Vorgang. Man vergleiche den Artikel „Cupr. oxydat. sulph.“ auf dieselbe Weise wie dort werden hier aus

3 M.-G. Hg, 3 M.-G. SO_3 und 1 M.-G. NO_3 gebildet:

3 M.-G. $\text{HgO} + \text{SO}_3$ und 1 M.-G. NO_3 .

3798 Th. Quecksilber erfordern also 1839 Th. Schwefelsäure-Hydrat und 2500 Theile Salpetersäure von 1,20 spec. Gew. Zur Entfernung des kleinen Ueberschusses von Schwefelsäure, sowie des Wassers wird die Salzmasse zur Trockne verdunstet.

In Bezug auf die (gewöhnlich befolgte) Darstellung dieses Präparats ohne Anwendung von Salpetersäure verweise ich gleichfalls auf das bei „Cupr. sulphuricum“ Gesagte.

Prüfung. Das neutrale schwefelsaure Quecksilberoxyd ist ein weisses krystallinisches Pulver, ohne Geruch, von scharfsalzigem, eckelhaft metallischem Geschmack. In der Hitze wird es gelb, dann braun, nimmt aber beim Erkalten die vorige weisse Farbe wieder an; erhitzt man stärker, so schmilzt es zu einem braunen Liquidum, und verflüchtigt sich vollständig zu einem weissen krystallinischen Sublimat. Bei dieser Sublimation wird indessen ein kleiner Theil des Salzes in Schwefelsäure und Oxyd zerlegt, welches letztere wiederum in Sauerstoff und Metall zerfällt, daher der Sublimat (von dem anhängenden Metall) stellenweise einen Stich ins Graue zeigt. Wasser verwandelt das Salz sogleich in basisches, welches sich abscheidet, und in saures, welches aufgelöst bleibt.

4 M.-G. $\text{HgO} + \text{SO}_3$ bilden:

1 M.-G. $3 \text{HgO} + \text{SO}_3$ und 1 M.-G. $\text{HgO} + 3 \text{SO}_3$.

Dieses basische Salz $= 3 \text{ HgO} + \text{SO}_3$ ist der sogenannte mineralische Turpeth (Turpethum minerale, Hydrargyrum subsulphuricum), welcher also durch Behandeln (Kochen) des neutralen Salzes mit Wasser, Auswaschen und Trocknen bereitet wird. Ein hell citrongelbes, geschmackloses, in Wasser spurweise auflösliches Pulver. In der Hitze zerfällt es in neutrales Salz und Oxyd und verflüchtigt sich vollständig; der Sublimat sieht, wegen eingemengten Metalls, nicht ganz weiss, sondern grauweiss aus.

Hydrargyrum oxydulatum purum.

(*Mercurius cinereus Moscati. Reines Quecksilberoxydul.*)

Formel: Hg_2O .

Bereitung. 1 Theil feinpräparirten (am besten auf nassem Wege bereiteten) Calomel übergiesse man in einem porcellanenen Mörser mit 1 Theil ätzender Kalilauge von 1,333 spec. Gew., welche zuvor mit 3 Th. Wasser verdünnt worden ist, reibe alles $\frac{1}{2}$ Stunde lang anhaltend durcheinander, bringe es auf ein Filtrum, wasche den Rückstand unter möglicher Abhaltung des Lichts so lange mit kaltem Wasser aus, bis das Ablaufende keine alkalische Reaction mehr zeigt, trockne ihn bei gewöhnlicher Temperatur und bewahre ihn in einem vor dem Lichte geschützten Gefässe auf. Man erhält von 1 Th. Calomel $\frac{6}{7}$ Theile Quecksilberoxydul.

Vorgang. Quecksilberchlorür und ätzendes Kali tauschen gegenseitig ihre Bestandtheile aus, und bilden Quecksilberoxydul und Chlorkalium.

1 M.-G. Hg_2Cl und 1 M.-G. KO bilden:

1 M.-G. Hg_2O und 1 M.-G. KCl .

2974 Theile Calomel bedürfen also 590 Theile Kali oder 2269 Th. Kalilauge von 1,333 spec. Gew. (worin gegen 26 Proc. reines Kali); ein Ueberschuss von letzterer ist aber nothwendig, weil sonst die Zersetzung des erstern nicht vollständig erfolgt; auch muss der Calomel aufs feinste präparirt seyn, daher der auf nassem Wege bereitete hier den Vorzug verdient. Ferner ist jede Art von Erwärmung sorgfältig zu vermeiden, denn das Oxydul zerfällt dadurch in Oxyd und Metall. Ungeachtet aller Vorsicht zersetzt sich aber dennoch eine kleine Portion des Oxyduls,

und die anfangs schwarze Farbe desselben bekommt während des Auswaschens und Trocknens einen Stich ins Grünliche.

Prüfung. Das reine Quecksilberoxydul sollte eigentlich schwarz aussehen, gewöhnlich zeigt es aber wegen eingemengten Oxyds einen Stich ins Grüne. Es ist geruch- und geschmacklos, in Wasser und Weingeist unauflöslich. In der Hitze nimmt es anfangs eine röthliche Farbe an, indem es sich vollständig in Oxyd und Metall verwandelt, dann wird es dunkler und verflüchtigt sich, gänzlich in Metall und Sauerstoff zerfallend, ohne einen Rückstand zu hinterlassen. Verdünnte Salpetersäure löst es rasch (zuerst das Oxydul und Oxyd, dann das Metall) auf; in dieser Auflösung darf salpetersaures Silber keine Trübung hervorbringen, welche auf anhängendes Chlorkalium deuten würde. Mit verdünnter Salzsäure angerieben verwandelt es sich in ein graues Pulver (Gemenge von Calomel und Metall) und giebt das Oxyd ab, welches in der sauren Lösung an dem durch ätzendes Kali entstehenden gelben Niederschlage zu erkennen ist.

Hydrargyrum oxydulatum aceticum.

(*Mercurius acetatus. Essigsaurer Quecksilberoxydul.*)

Formel: $\text{Hg}_2\text{O} + \bar{\text{A}}$.

Bereitung. In einem porcellanenen Mörser reibe man 8 Th. krystallisirtes salpetersaures Quecksilberoxydul mit 16 Th. Wasser und 1 Th. Salpetersäure von 1,20 spec. Gew. innig zusammen, schütte alles in einen Glaskolben, setze 60 Th. Wasser hinzu, digerire bei gelinder Wärme bis zur völligen Auflösung des Salzes, filtrire, verdünne die Solution noch mit ihrem doppelten Gewichte Wasser, und präcipitire sie mit einer Auflösung von essigsauerm Kali. 5–6 Theile des letztern werden dazu hinreichend seyn. Den krystallinischen Niederschlag lasse man bei abgehaltenem Lichte absetzen, sammle ihn auf einem Filter, wasche ihn mit wenig Wasser aus, trockne ihn ohne Anwendung von Wärme und bewahre ihn in einem gegen das Licht geschützten und verschlossenen Gefäße auf. Die Ausbeute beträgt gegen $7\frac{1}{2}$ Theile.

Vorgang. Das neutrale salpetersaure Quecksilberoxydul bedarf, um vollständig in Wasser aufgelöst zu werden, eines Zu-

satzes von etwas freier Salpetersäure (s. Hydrarg. oxydul. nitr.). Essigsaures Kali erzeugt in dieser Lösung einen voluminösen weissen schuppigen Niederschlag von sehr schwerlöslichem essigsaurem Quecksilberoxydul, während das salpetersaure Kali vollständig in der überstehenden Flüssigkeit bleibt.

1 M.-G. $\text{Hg}_2\text{O} + \text{NO}_5 + 2\text{HO}$ und 1 M.-G. $\text{KO} + \bar{\text{A}}$ bilden:
1 M.-G. $\text{Hg}_2\text{O} + \bar{\text{A}}$, 1 M.-G. $\text{KO} + \text{NO}_5$ und 2 M.-G. HO .

Auf 3533 Theile des Quecksilbersalzes kommen also eigentlich nur 1230 Th. essigsaures Kali; wegen der überschüssig vorhandenen Salpetersäure bedarf man aber weit mehr von letzterm, was zugleich die Bildung freier Essigsäure zur Folge hat. Die Auflösung des salpetersauren Quecksilberoxyduls wird deshalb vor der Fällung stark verdünnt, weil der (sehr voluminöse) Niederschlag sich sonst nicht gut absetzen, und ein anhaltendes Auswaschen auf dem Filter erfordern würde.

Prüfung. Das essigsaure Quecksilberoxydul bildet feine, silberglänzende, weich und fettig anzufühlende Schuppen, die kaum merklich nach Essigsäure riechen und schwach metallisch schmecken. Beim Erhitzen in einer Glasröhre schmilzt es, entbindet Essigsäure, schwärzt sich unter gleichzeitiger Ausstossung von verschiedenen Zersetzungsproducten der noch rückständigen Säure, zu denen noch der Sauerstoff des Quecksilberoxyduls tritt (Kohlenwasserstoff, Kohlensäure, Aceton) und hinterlässt Kohle und metallisches Quecksilber, welches letztere endlich ebenfalls entweicht. Geschieht die Erhitzung an offener Luft, so verbrennt auch die Kohle und es darf mithin kein Rückstand bleiben. In Wasser löst es sich sehr schwer, 1 Th. Salz erfordert über 300 Th. kaltes, jedoch weit weniger warmes; die Auflösung reagirt sauer; wird sie gekocht, so zersetzt sie sich in Oxydsalz, welches aufgelöst bleibt und in Metall, welches sich als ein graues Pulver ausscheidet. Kalter Weingeist greift es nicht an; kochender zerlegt es in auflösliches Oxydsalz und in Metall. Ist das Präparat nicht hinreichend ausgewaschen, so hinterlässt es beim Glühen an der Luft einen Rückstand von kohlen-saurem Kali; das vorhandene salpetersaure Kali wird nemlich durch die sich bildende Kohle seiner Säure beraubt, deren Sauerstoff zum Theil an die Kohle tritt und Kohlensäure erzeugt, während Stickoxyd entweicht.

Hydrargyrum oxydulatum nitricum.

(*Mercurius nitrosus. Salpetersaures Quecksilberoxydul.*)

Formel: $\text{Hg}_2\text{O} + \text{NO}_5 + 2\text{HO}$.

Bereitung. In einen Setzkolben wiege man 1 Th. Quecksilber und 2 Th. Salpetersäure von 1,17 spec. Gew., bedecke die Mündung des Kolbens mit einem Uhrglase oder Glasrichter, und digerire unter fleissigem Umschütteln in der Kälte so lange, bis keine bräunlich-gelben Dämpfe mehr über der Flüssigkeit wahrzunehmen sind und das Metall fast gänzlich in eine weisse Salzmasse verwandelt worden ist. Zur Sommerzeit stelle man den Kolben während der Digestion in den Keller und in ein Gefäss mit kaltem Wasser. Je nach der Menge der Materialien wird die Digestion in 4–20 Tagen beendigt seyn. Die Salzmasse sammle man in einem Trichter, dessen Abflussröhre mit einem Glasstöpsel locker verschlossen ist, spühle sie mit etwa halb so viel reinem Wasser ab, als die abgelaufene saure Flüssigkeit betrug, breite sie auf einer flachen Schüssel aus, trockne sie über gelinde erwärmtem Sande aus und bewahre sie in einem mit Glasstöpsel verschlossenen und gegen das Licht geschützten Glase auf. Die Ausbeute beträgt ohngefähr so viel, als Quecksilber in Arbeit genommen war.

Vorgang. Das Quecksilber wird in Berührung mit verdünnter Salpetersäure, auch wenn diese überschüssig vorhanden ist, in der Kälte fast nur in Oxydul verwandelt, welches sich mit einer andern Portion Säure und mit etwas Wasser zu einem schwer löslichen Salze vereinigt. Die dabei auftretenden braungelben Dämpfe sind Untersalpetersäure = NO_4 , welche sich aus dem durch die Abgabe von Sauerstoff aus der Salpetersäure gebildeten Stickoxyd = NO_2 und aus dem neuerdings hinzukommenden Sauerstoff der Luft erzeugt.

6 M.-G. Hg, 4 M.-G. NO_5 und 6 M.-G. HO bilden:

3 M.-G. $\text{Hg}_2\text{O} + \text{NO}_5 + 2\text{HO}$ und 1 M.-G. NO_2 .

8196 Theile Quecksilber sollten also eigentlich nur 2708 Th. wasserfreie Salpetersäure oder 11283 Theile wasserhaltige von 1,17 spec. Gew. (worin 24 Proc. wasserfreie Säure) bedürfen. Um das neutrale Salz zu erhalten, ist aber ein bedeutender Ueberschuss an Säure nöthig, denn sonst entsteht selbst in der Kälte ein basisches Salz = $3\text{Hg}_2\text{O} + 2\text{NO}_5 + 3\text{HO}$. Unge-

achtet des grossen Ueberschusses an Säure bleibt aber doch ein, freilich nur kleiner, Theil (ohngefähr $\frac{1}{4}$) Metall unangegriffen, was sich indessen nicht vermeiden lässt, auch weiter keinen Nachtheil bringt, weil das Salz doch fast immer nur in aufgelöster Form verwendet wird, wobei das Metall durch Filtration leicht zu trennen ist. Versucht man durch Erwärmen des Kolbens, nach vollendeter kalter Digestion, das Metall zu scheiden, so gelingt diess allerdings in so fern, als die Krystalle in der überstehenden Flüssigkeit zergehen und die Metallkügelchen nun in eine Masse zusammenlaufen, von der die Solution leicht abgegossen werden kann. Letztere setzt jedoch in der Kälte gewöhnlich keine Spur mehr von dem frühern Salze ab, man ist daher genöthigt, sie weiter zu verdunsten, erhält dann aber nicht mehr so compacte krystallinische Massen wie zuvor, sondern einen krystallinischen, aus feinen Nadeln bestehenden Brei, worin auch einzelne Parthien eines gelben basischen Salzes = $2 \text{ Hg}_2\text{O} + \text{NO}_2 + \text{HO}$ zu bemerken sind. Es ist also vorzuziehen, das Salz in dem Zustande, wie es durch die kalte Digestion erhalten wird, aufzubewahren und anzuwenden. Mitunter nimmt die Salzmasse schon während der Digestion hie und da eine gelbliche Farbe an, was gleichfalls von der Bildung eines basisch salpetersauren Salzes herrührt; durch Schütteln mit der überstehenden sehr sauren Flüssigkeit vergeht die Färbung aber wieder.

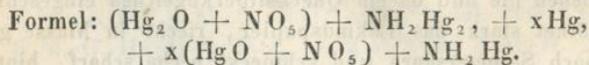
Aus der Menge des gewonnen werdenden Salzes, welche nicht grösser ist als die des in Arbeit genommenen Metalls, ergibt sich, dass etwa nur $\frac{2}{7}$ des letztern in dem Salze, $\frac{5}{7}$ dagegen in der überstehenden Solution enthalten sind. Aus den vorhin entwickelten Gründen ist es aber nicht rathsam, diese Solution noch durch Abrauchen auf Oxydulsalz zu benutzen, sondern man rauche sie nebst dem Waschwasser zur Trockne ab und gewinne daraus Quecksilberoxyd (s. Hydrarg. oxydat. rubr.).

Prüfung. Das auf die angegebene Weise bereitete salpetersaure Quecksilberoxydul bildet weisse, schwere, aus durchsichtigen vier- bis sechsseitigen Säulen bestehende Krystallgruppen, zwischen denen hie und da ein Quecksilberkügelchen eingeschlossen ist, röthet stark das Lakmuspapier, riecht in Masse ganz schwach nach Salpetersäure und schmeckt herbe scharf, hinten nach eckelhaft metallisch. Dem Sonnenlichte längere Zeit ausgesetzt, verändert es sein äusseres Ansehn nicht merklich, möchte daher wohl in dem Verhalten zum Lichte die beständigste aller Quecksilberverbindungen seyn. In der Hitze schmilzt es, entwickelt Wasserdampf, braungelbe Dämpfe von Untersalpetersäure

und hinterlässt reines Quecksilberoxyd, welches endlich, in Metall und Sauerstoff zerfallend, ohne Rückstand verdampft. Mit Hülfe von ohngefähr $\frac{1}{3}$ seines Gewichts Salpetersäure von 1,20 spec. Gew. löst es sich (bis auf die etwa eingemengten Quecksilberkügelchen) vollständig in Wasser auf. Reines Wasser dagegen bewirkt eine Zerlegung des Salzes; gewöhnlich nimmt man an, es zerfalle dabei in basisches und saures Salz, der Vorgang ist aber, wie auch schon H. Rose gefunden hat, ein ganz anderer, es entsteht nemlich ein Oxydsalz und Metall. Kocht man nemlich das Salz mit Wasser, so färbt es sich schmutzig gelb, indem das Oxydul eines Theils desselben Metall und Oxyd bildet, welches letztere einen kleinen Theil der Säure zurückhält und den (gelben) sogenannten Salpeterurpeth = $4 \text{ Hg O} + \text{NO}_5$ erzeugt, während die übrige in Freiheit gesetzte Säure einen Theil des noch unzerlegten Oxydulsalzes (nebst Spuren von Oxyd) in den auflöselichen Zustand versetzt. Der schmutzig gelbe Körper ist also ein Gemenge von Metall, überbasischem Oxydsalz und unzerlegtem Oxydulsalz, und in Auflösung befindet sich saures salpetersaures Oxydul nebst Spuren von Oxyd. Giesst man die saure Flüssigkeit ab und kocht man den gelben Körper neuerdings mit Wasser, so wird er endlich grau, indem das noch unzerlegte Oxydulsalz dieselbe Zersetzung, wie zuvor, erleidet, und das überbasische Oxydsalz zuletzt alle seine Säure verliert; im Rückstand befindet sich dann metallisches Quecksilber und Quecksilberoxyd. Kaltes Wasser verhält sich wie kochendes, wirkt aber weit langsamer als dieses.

Hydrargyrum oxydulatum nitricum ammoniatum.

(*Mercurius solubilis Hahnemanni. Salpetersaures Quecksilberoxydulammoniak, Hahnemann's auflöseliches Quecksilber.*)



Bereitung. 8 Theile trocknes salpetersaures Quecksilberoxydul reibe man in einem porcellanenen Mörser mit 16 Th. reinem Wasser, dem 1 Th. Salpetersäure von 1,20 spec. Gew. hinzugemischt worden, an, setze nach und nach noch gegen 60 Th. Wasser hinzu, erwärme das

Ganze in einem Glaskolben bei gelinder Wärme bis zur vollständigen Auflösung, filtrire, wenn es nöthig ist, verdünne die klare Solution mit ihrem achtfachen Gewichte Wasser, und füge derselben unter beständigem Umrühren eine Mischung von 3½ Th. ätzendem Ammoniakliquor von 0,960 spec. Gew. und 10 Th. Wasser hinzu. Nachdem der dadurch entstandene schwarze Niederschlag sich gesetzt hat, dekantire man die überstehende Flüssigkeit, giesse wiederum ebensoviel reines Wasser auf, dekantire nach einiger Ruhe abermals, bringe den Niederschlag auf ein Filtrum, wasche ihn so lange mit Wasser aus, bis das Ablaufende nicht mehr sauer reagirt, trockne ihn endlich in ganz gelinder Wärme, und bewahre ihn in einem vor dem Lichte geschützten Gefässe auf. Sein Gewicht wird gegen 3½ Th. betragen.

Vorgang. Kommt eine Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul mit ätzendem Ammoniak in Berührung, so besteht der dabei vorgehende Process wesentlich darin, dass die Hälfte des Quecksilbersalzes zerlegt wird; die Säure geht an die Hälfte des Ammoniaks, welches durch Entziehung von 1 M.-G. Wasserstoff aus der andern Hälfte des Ammoniaks und von dem 1 M.-G. Sauerstoff des Quecksilberoxyduls — also durch Aufnahme von den Elementen eines M.-G. Wasser — zu Ammoniumoxyd geworden ist, und bildet leicht lösliches salpetersaures Ammoniumoxyd. Das eines M.-G. Wasserstoff beraubte Ammoniak — nunmehr Amid = NH_2 — tritt an das seines Sauerstoffs beraubte Quecksilber und bildet Quecksilberamidür = NH_2Hg_2 , und letzteres vereinigt sich mit der andern Hälfte des salpetersauren Quecksilberoxyduls zu dem schwarzen Niederschlage.

2 M.-G. $\text{Hg}_2\text{O} + \text{NO}_5$ und 2 M.-G. NH_3 bilden:

1 M.-G. $\text{NH}_4\text{O} + \text{NO}_5$ u. 1 M.-G. $(\text{Hg}_2\text{O} + \text{NO}_5) + \text{NH}_2\text{Hg}_2$.

7066 Theile krystallisirtes salpetersaures Quecksilberoxydul würden also demgemäss 426 Theile wasserfreies Ammoniak oder 4260 Theile wässriges von 0,960 spec. Gewichte (worin 10 Proc. wasserfreies) erfordern. In keinem Fall darf man aber diese Quantität Ammoniak anwenden, sondern die überstehende Flüssigkeit muss immer noch deutlich sauer reagiren, weil das gebildete salpetersaure Ammoniak zersetzend auf den schwarzen Niederschlag einwirkt und ihn grau macht. Das salpetersaure Ammoniak zeigt nemlich ein Bestreben, mit salpetersaurem Quecksilberoxyde ein (dem Alembrothsalz analoges) leicht lösliches Doppelsalz zu bilden, und um diesem Bestreben zu genügen, veranlasst es zunächst den schwarzen Niederschlag, in metallisches

Quecksilber und in eine Verbindung von salpetersaurem Quecksilberamid, welche weiss aussieht, zu zerfallen.

1 M.-G. $(\text{Hg}_2\text{O} + \text{NO}_5) + \text{NH}_2\text{Hg}_2$ bildet:

2 M.-G. Hg und 1 M.-G. $(\text{HgO} + \text{NO}_5) + \text{NH}_2\text{Hg}$.

Nun zerlegt sich das salpetersaure Ammoniak unter Mitwirkung von 1 M.-G. Wasser (d. h. das salpetersaure Ammoniumoxyd) mit der weissen Verbindung in freies Ammoniak, welches entweicht, und in salpetersaures Quecksilberoxyd.

1 M.-G. $(\text{HgO} + \text{NO}_5) + \text{NH}_2\text{Hg}$ und 1 M.-G. $\text{NH}_4\text{O} + \text{NO}_5$ bilden:

2 M.-G. NH_3 und 2 M.-G. $\text{HgO} + \text{NO}_5$;

und letzteres (das salpetersaure Quecksilberoxyd) vereinigt sich mit 2 andern M.-G. salpetersauren Ammoniaks zu dem erwähnten leicht löslichen Doppelsalze. Am augenscheinlichsten und kräftigsten tritt diese Zersetzung des schwarzen Niederschlags hervor, wenn man denselben geradezu mit einer concentrirten Auflösung des salpetersauren Ammoniaks behandelt; der Niederschlag löst sich dann, besonders beim Erwärmen, unter starker Entwicklung von Ammoniak, bis auf ein geringes graues Pulver von metallischem Quecksilber, vollkommen auf.

Sind die Flüssigkeiten sehr verdünnt, so kann das salpetersaure Ammoniak nicht so energisch wirken, und aus diesem Grunde dürfen sich dieselben nicht in concentrirtem Zustande befinden. Gänzlich lässt sich jedoch die Zersetzung des schwarzen Niederschlags nicht verhindern, weil schon mit jedem Tropfen Ammoniaks die Bedingung dazu (das salpetersaure Ammoniak) gegeben ist; der Niederschlag enthält also ausser seinem Hauptbestandtheile, dem salpetersauren Quecksilberamidür = $\text{Hg}_2\text{O} + \text{NO}_5 + \text{NH}_2\text{Hg}_2$ stets, selbst wenn er noch ganz schwarz aussieht, metallisches Quecksilber und die weisse Verbindung, das salpetersaure Quecksilberamid = $(\text{HgO} + \text{NO}_5) + \text{NH}_2\text{Hg}$, eingemengt, aber verhältnissmässig mehr metallisches Quecksilber als die weisse Verbindung, weil letztere zum Theil schon wieder von dem salpetersauren Ammoniak aufgelöst worden ist. Die Zersetzung oder, was dasselbe ist, die Bildung des weissen Körpers nimmt natürlich mit der Vermehrung des Ammoniaks (d. i. mit der Vermehrung des salpetersauren Ammoniaks) zu, und würde man das Alkali bis zur Uebersättigung hinzufügen, so erhielte man, statt eines schwarzen, einen grauen Niederschlag. Daher darf nur so lange Ammoniak zugesetzt werden, als noch ein schwarzer Niederschlag erfolgt; diesen Zweck erreicht man

aber, wenn man auf 8 Theile salpetersaures Quecksilberoxydul nicht mehr als höchstens $3\frac{1}{2}$ Th. Ammoniakliquor von 0,960 spec. Gewicht nimmt.

In den Waschwässern befindet sich, wie aus der Ausbeute ersichtlich ist, wenigstens noch die Hälfte des in dem angewandten salpetersauren Quecksilberoxydul enthaltenen Metalls; um dasselbe wieder zu gewinnen, präcipitire man mit Aetzkalilauge, sammle den dadurch entstandenen Niederschlag, und verwende ihn zu Quecksilberoxyd, zu welchem Zwecke man ihn mit Salpetersäure behandelt, die Masse eintrocknet und erhitzt (s. Hydr. oxyd. rubr.).

Prüfung. Der Hahnemannsche Quecksilberniederschlag ist ein sammtschwarzes, geruch- und geschmackloses Pulver, in welchem unter starker Vergrößerung Kügelchen von metallischem Quecksilber wahrzunehmen sind. In einer unten geschlossenen Glasröhre erhitzt färbt es sich, ohne zu schmelzen, gelb, dann braunroth und verflüchtigt sich endlich vollständig; die dabei auftretenden Zersetzungsprodukte sind: Wasser, Stickoxyd und metallisches Quecksilber.

1 M.-G. $(\text{Hg}_2\text{O} + \text{NO}_5) + \text{NH}_2\text{Hg}_2$ bildet:

2 M.-G. HO , 2 M.-G. NO_2 und 4 M.-G. Hg .

Der Sublimat sollte also eigentlich grau aussehen; durch das gleichzeitig aufsteigende Stickoxyd aber, welches sogleich wieder aus der Luft Sauerstoff anzieht und Untersalpetersäure bildet, erleidet das bereits aufgestiegene Quecksilber wieder eine ziemlich vollständige Oxydation, zeigt sich daher als ein bräunlich- und röthlichgelber Beschlag in der Röhre, und ein in die Röhre gesteckter Streifen Lakmuspapier wird stark geröthet. In Wasser und Weingeist löst sich das Präparat nicht auf. In (etwa 20 Th.) concentrirter Essigsäure muss es sich beim Erhitzen, bis auf das metallische Quecksilber (welches über 20 Procent betragen kann), vollständig auflösen; die Solution setzt in der Kälte silberglänzende Blättchen von essigsauerm Quecksilberoxydul ab. Salpetersäure von 1,20 spec. Gew. löst es, anfangs mit Zurücklassung der weissen Verbindung (s. oben), bei längerer Einwirkung in der Hitze aber vollständig auf. Aetzende Kalilauge entwickelt daraus Ammoniak. — Sieht das Präparat grau aus, so war beim Präcipitiren zu viel Ammoniak angewandt worden und es enthält in diesem Falle eine überwiegende Menge der weissen Verbindung. Eine etwaige Verfälschung mit schwarzem Schwefelquecksilber giebt sich auf glühenden Kohlen durch den Geruch nach schwefliger Säure zu erkennen.

Hydrargyrum oxydulatum phosphoricum.

(Phosphorsaures Quecksilberoxydul.)

Formel: $2 \text{Hg}_2 \text{O} + \text{P}_2 \text{O}_5$.

Bereitung. Eine auf die im vorigen Artikel angegebene Weise bereitete und verdünnte Auflösung von 8 Theilen salpetersaurem Quecksilberoxydul versetze man so lange mit einer Auflösung von krystallisirtem phosphorsaurem Natron, als dadurch ein Niederschlag entsteht (wozu gegen 5 Theile nöthig seyn werden), wasche diesen sorgfältig mit Wasser aus (bis letzteres nicht mehr sauer reagirt), trockne ihn in gelinder Wärme und bewahre ihn in einem gegen das Licht geschützten Gefäße auf. Er wird beinahe 7 Theile wiegen.

Vorgang. Das salpetersaure Quecksilberoxydul und das phosphorsaure Natron tauschen ihre Bestandtheile gegenseitig aus, phosphorsaures Quecksilberoxydul fällt zu Boden und salpetersaures Natron bleibt aufgelöst.

2 M.-G. $\text{Hg}_2 \text{O} + \text{NO}_5 + 2 \text{HO}$ und 1 M.-G. ($2 \text{NaO} + \text{HO} + \text{P}_2 \text{O}_5$) + 24 Aq. bilden:

1 M.-G. $2 \text{Hg}_2 \text{O} + \text{P}_2 \text{O}_5$, 2 M.-G. $\text{NaO} + \text{NO}_5$ u. 27 M.-G. HO .

7066 Theile salpetersaures Quecksilberoxydul erfordern also 4475 Theile krystallisirtes phosphorsaures Natron. Wegen der überschüssigen, zur vollständigen Auflösung des Quecksilbersalzes in Wasser nothwendigen Salpetersäure reagirt die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit sauer.

Prüfung. Das phosphorsaure Quecksilberoxydul ist ein weisses, feinkrystallinisches, geruch- und geschmackloses Pulver. In der Hitze schmilzt es, entwickelt Sauerstoff und metallisches Quecksilber, und hinterläßt eine farblose glasartige Masse, welche die Phosphorsäure nebst einer geringen Menge Quecksilber enthält. In Wasser ist es unlöslich; Salpetersäure löst es in der Hitze vollständig auf.

Hydrargyrum sulphuratum nigrum.

(*Aethiops mineralis.* Schwarzes Schwefelquecksilber, Mineralischer Mohr.)

Formel: $\text{Hg, S} + x\text{S}$.

Bereitung. Gleiche Theile Quecksilber und gewaschene Schwefelblumen reibe man in einem porcellanen Mörser, unter zuweiligem Zutropfen von Wasser, so lange miteinander, bis das Ganze ein grauschwarzes Pulver darstellt, und mit der Lupe weder Schwefel noch Quecksilber mehr darin zu bemerken ist. Die Arbeit lässt sich bedeutend beschleunigen, wenn man, statt des Wassers, verdünntes Schwefelammonium anwendet.

Einige Pharmakopöen lassen das Pulver während des Zusammenreibens erwärmen, wodurch die Vereinigung schneller erfolgt; andere schreiben sogar vor, beide Theile durch Schmelzen zu verbinden. Diese verschiedenen Modificationen sind indessen von Einfluss auf die chemische Constitution des Präparats, und man muss sich daher bei der Darstellung desselben genau an die Vorschrift der Landes-Pharmakopöe halten.

Vorgang. Beim Zusammenreiben von Quecksilber und Schwefel erfolgt schon in gewöhnlicher Temperatur eine theilweise chemische Vereinigung beider, die durch Zutropfen von Wasser, mehr aber noch durch Schwefelammonium befördert wird, indem letzteres, noch Schwefel aufnehmend, diesen nur in *flüssiger* Form dem Quecksilber darbietet. Die vorgeschriebenen Gewichtstheile enthalten aber einen bedeutenden Ueberschuss an Schwefel, denn das höchste Schwefelquecksilber besteht aus gleichen M.-G. beider = HgS , oder aus 1266 Quecksilber und 201 Schwefel. Die übrigen 1065 Theile Schwefel müssen daher jedenfalls als eingemengt betrachtet werden, und selbst von jenen 201 Th. Schwefel kann man annehmen, dass sie, wenigstens zum Theil, nicht das höchste Schwefelquecksilber, sondern das niedrigste = Hg_2S darstellen, oder, mit andern Worten, dass 1266 Th. Quecksilber weniger als 201 Theile Schwefel gebunden enthalten. Betrachtet man nemlich das Präparat, wenn es mit Hülfe der Lupe keine Quecksilberkügelchen mehr erkennen lässt, unter dem Mikroskop, so findet man es der Hauptmasse nach aus grauschwarzen Kügelchen bestehend, in welchem einzelne glänzende Theilchen —

metallisches Quecksilber — zerstreuet liegen. Die grauschwarzen Kügelchen verdanken ihre Farbe der chemischen Verbindung von Quecksilber mit Schwefel — HgS oder Hg_2S —; diese Verbindung ist aber nur eine oberflächliche, denn im Innern der Kügelchen befindet sich freier Schwefel. Die gelben Kügelchen der Schwefelblumen haben sich also mit einer Kruste von Schwefelquecksilber umgeben, die einmal gebildete Kruste schützt den Kern, daher das übrige, noch frei vorhandene Quecksilber, ungeachtet des fortdauernden Reibens, theils als solches in dem Pulver verbleibt, theils die Verbindung HgS in Hg_2S verwandelt. — Steigert man die Temperatur, so wird um so weniger freies Quecksilber bleiben, weil der Schwefel sich erweicht und dem Metall leichter den Zutritt verschafft. Immerhin aber, selbst wenn man den Schwefel schmilzt, besteht das Präparat neben Schwefelquecksilber noch aus freiem Schwefel, dessen Farbe nur durch die des Schwefelquecksilbers verdeckt wird.

Prüfung. Der mineralische Mohr ist ein schweres, schwarzes, ein wenig ins Graue spielendes, geruch- und geschmackloses Pulver. Es löst sich weder in Wasser, noch in Salzsäure oder verdünnter Salpetersäure; letztere nimmt höchstens eine geringe Menge nicht gebundenen Quecksilbers auf. In einer unten geschlossenen Glasröhre erhitzt, verliert es zuerst Schwefel, welcher theils sich in dem kältern Theile der Röhre ansetzt, theils durch den gegenwärtigen Sauerstoff der Luft zu schwefliger Säure verbrennt, dann sublimirt Schwefelquecksilber und legt sich als eine glänzende eisengraue Masse an, welche durch Reiben roth wird; bleibt ein Rückstand, so war das Quecksilber oder der Schwefel nicht rein. Mit einer 4–5 mal (linearisch) vergrößernden Lupe dürfen in dem Präparate keine Quecksilberkügelchen mehr wahrgenommen werden. —

Durch Vermengen mit gleichen Theilen feinpräparirtem Schwefelantimon (Antimonium crudum) erhält man das Hydrargyrum stibiato-sulphuratum (Aethiops antimonialis).

Hydrargyrum sulphuratum rubrum.

(Cinnabaris. Rothes Schwefelquecksilber, Zinnober.)

Formel: HgS .

Bereitung. Auf nassem Wege. 12 Theile Aetzkalk-
lauge von 1,333 spec. Gew. bringe man in einem gusseisernen

Kessel zum Sieden, setze unter beständigem Umrühren so lange gepulverten Schwefel hinzu, bis derselbe nicht mehr aufgelöst wird (etwa $4\frac{1}{2}$ Th. des letztern reichen dazu aus), giesse die dunkelgelbe Solution von dem am Boden liegenden Schwefel ab, verdünne sie wieder so weit, bis das verdunstete Wasser ersetzt ist, und filtrire sie, wenn es nöthig seyn sollte. Nachdem die Solution vollständig erkaltet ist, giesse man sie in ein recht starkes Glas, welches aber nur zu $\frac{4}{5}$ davon angefüllt werden darf, setze ihr 8 Theile Quecksilber hinzu, verschliesse das Glas mit einem Korkstöpsel und Blase aufs sorgfältigste und schüttle das Ganze so lange durcheinander, bis das Metall in ein feurig-rothes Pulver verwandelt ist. Die Dauer des Schüttelns richtet sich natürlich nach der Quantität des Materials. Bei nur einigermaßen bedeutenden Mengen würden aber die Kräfte der Arme bald ermüden und die Vollendung der Operation sehr in die Länge ziehen; man bedient sich daher am besten einer mechanischen Kraft, z. B. in einer Sägemühle u. s. w. — kurz, wo ein kräftiges und anhaltendes Schütteln zu erwarten steht. Zu diesem Zweck muss das Glas mittelst Sägespähnen in eine Kiste gut eingepackt, und diese durch Schrauben an den auf und ab sich bewegenden Balken u. s. w. befestigt werden. Der Sicherheit wegen ist es anzurathen, nicht über $1\frac{1}{2}$ —2 Pfund Solution in ein Glas zu geben, also in dem Falle, dass grössere Mengen auf einmal verarbeitet werden sollen, mehrere Gläser zu beschicken. Die Gläser überlasse man wenigstens 24 Stunden lang der schüttelnden Bewegung. — Wenn, wie gesagt, das Quecksilber in ein feurig rothes Pulver verwandelt worden ist, lasse man dasselbe an einem dunkeln Orte absetzen, giesse die überstehende gelbe Flüssigkeit so gut als möglich ab, wasche das Pulver durch wiederholtes Aufgiessen frischen Wassers, Absetzenlassen u. Dekantiren so lange aus, bis das Waschwasser nicht mehr alkalisch reagirt, befreie es endlich durch Schlemmen von den stets beigemengten grauen schweren Theilen, sammle es auf einem Filter und trockne es in gelinder Wärme. Die Ausbeute an reinem Zinnober beträgt ohngefähr so viel, als Quecksilber in Arbeit genommen war.

Den meisten Vorschriften zur Darstellung des Zinnobers auf nassem Wege zufolge soll die Digestion (das Schütteln) in der Wärme vorgenommen werden; ich habe aber auf diese Weise nur immer ein sehr missfarbiges Präparat erhalten.

Vorgang. Wird ätzende Kalilauge mit überschüssigem Schwefel gekocht, so geben 2 M.-G. Kali ihren Sauerstoff an 2 M.-G. Schwefel ab und bilden 2 M.-G. unterschweflige Säure = 2 SO,

welche letztere sich mit 1 M.-G. Kali zu unterschwefligsaurem Kali = $\text{KO} + 2 \text{SO}$ vereinigen. Die ihres Sauerstoffs beraubten 2 M.-G. Kali, nun Kalium, nehmen 10 M.-G. Schwefel auf und stellen 2 M.-G. höchstes Schwefelkalium = KS_5 dar.

3 M.-G. KO und 12 M.-G. S bilden:

1 M.-G. KO + 2 SO und 2 M.-G. KS_5 .

1770 Theile wasserfreies Kali oder 6730 Theile Kalilauge von 1,333 spec. Gew. (worin 26,3 Procent Kali) bedürfen also 2412 Theile Schwefel; ein kleiner Ueberschuss des letztern ist aber nothwendig, damit man weiss, wann das Kali nichts mehr aufnimmt. — Die Erfahrung hat nun gezeigt, dass das höchste Schwefelkalium fähig ist, fast 2 M.-G. Quecksilber in Zinnober zu verwandeln, also 2 M.-G. Schwefel abzugeben und sich dadurch zu drittem Schwefelkalium = KS_3 zu reduciren. 2 M.-G. höchstes Schwefelkalium erfordern mithin fast 4 M.-G. Quecksilber oder 5064 Theile, oder 12 Th. Aetzkalilauge von 1,333 spec. Gew. (nachdem sie durch Kochen mit überschüssigem Schwefel in höchstes Schwefelkalium verwandelt worden sind) 8 Theile Metall. Während des Schüttelns entsteht erst *schwarzes* Schwefelquecksilber (ohne Zweifel anfangs das niedrigste = Hg_2S und nach und nach, durch Aufnahme von mehr Schwefel das höchste = HgS), diess nimmt aber allmählig die dem feinpräparirten Zinnober eigene rothe Farbe an. Diese Umwandlung der schwarzen Farbe des höchsten Schwefelquecksilbers in die rothe hat man durch den Uebergang dieser Verbindung aus dem amorphen Zustande in den krystallinischen erklärt, indem man sich auf die bekannte Erscheinung stützt, dass der auf trockenem Wege bereitete Zinnober vor der Sublimation (wo er wirklich amorph ist) schwarz, nach der Sublimation hingegen krystallinisch und roth aussieht. Die Ursache des Ueberganges aus dem amorphen Zustande in den krystallinischen möchte ich aber eher allein in der zur Sublimation nöthigen Hitze erkennen, denn der durch Schütteln (auf nassem Wege) bereitete Zinnober zeigt selbst unter starker Vergrößerung kein krystallinisches Gefüge. — Eigenthümlich ist es, dass bei Befolgung des oben angegebenen Mengenverhältnisses von Schwefelkalium und Quecksilber, letzteres nie ganz vollständig in Zinnober verwandelt wird, sondern dass ein kleiner Theil desselben als solches im höchst fein vertheilten Zustande dem gebildeten Zinnober beigemischt bleibt. Dieser Uebelstand lässt sich keineswegs durch Verminderung der vorgeschriebenen Quantität Metall beseitigen, ist jedoch in so fern von keiner besondern Bedeutung, als der reine Zinnober durch

Schlämmen ziemlich vollständig von dem specifisch schwerern Metall getrennt werden kann. Das dabei zurückbleibende, noch mit etwas Zinnober vermengte Metall wird zu einer nächsten Bereitung aufgehoben. Wegen dieses unvermeidlichen Verlustes beträgt die Ausbeute an Zinnober von 8 Th. Metall nicht $9\frac{1}{4}$ Theile, wie man erwarten sollte, sondern nur 8 Theile. —

Die von dem gebildeten Zinnober zuerst abgessene concentrirte Schwefelkaliumlösung, welche nun, wie schon oben bemerkt, ohngefähr das dritte Schwefelkalium = KS_3 ist, kann wiederum zu demselben Zwecke benutzt werden, wenn man sie zuvor durch Kochen mit Schwefel wieder in das fünffache Schwefelkalium verwandelt. Bei diesem Kochen bildet sich ein schwarzer Niederschlag, welcher von einer geringen Menge in dem dritten Schwefelkalium aufgelöst gebliebenen Schwefelquecksilbers herrührt.

Prüfung. Der auf nassem Wege bereitete Zinnober bildet ein brennend rothes, sehr zartes, schweres, geruch- und geschmackloses Pulver, welches sich von der sublimirten und präparirten Verbindung, ausser seiner feurigern Farbe, noch dadurch unterscheidet, dass es selbst unter starker Vergrößerung nichts Krystallinisches zeigt. Am Lichte nimmt er auf der Oberfläche nach und nach einen Stich ins Graue an. Diese Farbenveränderung beruht auf einer Ausscheidung von Quecksilber, welches, nebst dem zugleich freiwerdenden Schwefel, dem übrigen Zinnober beigemischt bleibt. In Wasser, Weingeist, kalter Salpetersäure von 1,2, kalter Salzsäure, verdünnter Schwefelsäure, Essigsäure löst er sich nicht auf; heisse Salpetersäure zersetzt ihn, scheidet einen Theil Schwefel ab, verwandelt den andern Theil in Schwefelsäure und bildet schwefelsaures und salpetersaures Quecksilberoxyd; rauchende Salpetersäure verwandelt ihn vollständig in schwefelsaures Quecksilberoxyd. In einer unten geschlossenen Glasröhre erhitzt, nimmt er eine fast schwarze Farbe an und sublimirt, ohne zu schmelzen, vollständig zu einer eisengrauen glänzenden, beim Reiben roth werdenden Masse; etwaige Verfälschungen des Zinnobers, als Mennige, Ziegelmehl, Colcothar bleiben im Rückstande. Giebt dieser Rückstand auf Kohle vor dem Löthrohre ein Bleikorn, so war Mennige zugegen, verändert er sich aber nicht scheinbar, so ist es Ziegelmehl oder Colcothar.